

Experimentelle Untersuchung zur kinetisch induzierten elektronischen Anregung in atomaren Stoßkaskaden

Vom Fachbereich Physik
der Universität Duisburg- Essen
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

von

Stefan Meyer

aus Bremen

Referent: Prof. Dr. Andreas Wucher

Korreferentin: Prof. Dr. Marika Schleberger

Tag der mündlichen Prüfung: 15.08.2006

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Energieverlust in atomaren Stoßkaskaden	2
1.2	Ionen- induzierte Elektronenemission ins Vakuum	10
1.3	Tunneltheorie in MIM- Kontakten	13
2	Experimentelle Methoden	22
2.1	Ionenquelle	24
2.1.1	Ionenstrahlprofil	27
2.2	Excimer- Laser	33
2.3	Flugzeitmassenspektrometer	35
2.4	Potentiostat	40
2.5	Stromverstärker	41
3	Neutrale Projektil	49
3.1	Erzeugung neutraler Projektil	49
3.2	Charakterisierung des Neutralteilchenstrahls	53
4	Ionisierungswahrscheinlichkeiten	72
4.1	Experimenteller Ablauf	73
4.2	Massenspektren	74
4.3	α_+ für Ar^{+-} und ArO^- Projektil	78
5	Metall-Isolator-Metall (MIM) Schichtsysteme	83
5.1	Ex- Situ Herstellung der MIM- Schichtsysteme	84
5.2	Elektrische Kontaktierung im Vakuum	85
5.3	Charakterisierung der MIM- Schichtsysteme	86

6	Präparation der Silber- Deckelektrode in- situ	92
6.1	Der Elektronenstrahlverdampfer	92
6.2	Schichtwachstum dünner Silberfilme	96
6.2.1	Wachstum bei Raumtemperatur	96
6.2.2	Wachstum bei tiefen Temperaturen	99
6.3	Präparation für den MIM- Kontakt	102
7	MIM- Experimente	105
7.1	Beschussinduzierte Pulsantwort des MIM- Kontakts	105
7.2	Stabilität des MIM- Kontakts unter Ionenbeschuss	107
7.3	Schichtdickenabhängigkeit	110
7.4	Einfluss des Energie- und Ladungszustands der Projektile	115
7.5	MIM- Spektroskopie	126
7.5.1	Simulation des gemessenen Spektrums	129
7.5.2	Variationen der Simulationsparameter	136
8	Zusammenfassung	139
9	Anhang: Maple Code	141
10	Literaturverzeichnis	148

1 Einleitung

Wird eine Festkörperoberfläche mit schnellen Projektilen (Ionen, Atome, Moleküle oder Cluster) beschossen, so wird die durch das Projektil in den Festkörper eingetragene kinetische und im Falle von geladenen Teilchen auch die potentielle Energie umgewandelt. Grundsätzlich kann man zwischen zwei verschiedenen Energieverlustmechanismen unterscheiden: Energieverlust durch **elastische** Stöße des Projektils mit abgeschirmten Kernen der Festkörperatome („nuclear stopping“) und Energieverlust durch **inelastische** Wechselwirkung (Anregung, Ionisierung) des Projektils mit dem Elektronensystem des Festkörpers („electronic stopping“). Der Primärteilcheneinschlag führt zum einen zur Emission von Sekundärteilchen. Ist diese Emission Folge eines einzigen Primärteilcheneinschlags, der an den Atomen in den ersten Monolagen des Festkörpers zu einer billardähnlichen Stoßkaskade führt, spricht man von Festkörperzerstäubung oder nur Zerstäubung (engl. „sputtering“). [1,2]. Die wichtigste Kenngröße des Zerstäubungsprozesses ist die totale Zerstäubungsausbeute Y_{tot} , die als die mittlere Anzahl zerstäubter Teilchen pro einschlagendes Primärteilchen definiert ist. Eine weitere Folge ist die Anregung von Sekundärelektronen entlang der Stoßkaskade.

Wie der Energieverlust des Projektils durch „nuclear“ und „electronic stopping“ beschrieben werden kann ist Gegenstand des nächsten Kapitels. „Stopping Power“ ist eine gemittelte Größe, d. h. daraus können keine Rückschlüsse auf die verschiedenen Mechanismen, durch die der Festkörper angeregt werden kann, gezogen werden. Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung der elektronischen Anregung des Festkörpers. Dazu wird im darauf folgenden Kapitel erläutert, welche Prozesse zu einer elektronischen Anregung führen können. Darin wird auf die bereits in der Literatur intensiv untersuchte teilcheninduzierte Elektronenemission ins Vakuum eingegangen und es werden die gängigen theoretischen Modelle kurz erläutert. Elektronenemission ins Vakuum kann jedoch nur beobachtet werden, wenn die angeregten („heißen“) Elektronen genügend Energie besitzen, um die Vakuumbarriere zu überwinden, die bei Metallen durch die Austrittsarbeit festgelegt ist und typischerweise bei einigen Elektronenvolt liegt. In dieser Arbeit sollen die elektronischen Anregungsmechanismen eines Festkörpers durch den Nachweis der durch den Ionenbeschuss entstehenden heißen Elektronen untersucht werden. Die zentrale Idee dabei ist die Verwendung von Metall- Isolator- Metall (MIM) Schichtsystemen zur Detektion von heißen Elektronen, die geringe Anregungsenergien zwischen Fermi- und Vakuumniveau haben. Bei solch einem Dreischichtsystem dient eine dünne metallische Deckelektrode als Probe, in der die

heißen Elektronen durch Ionenbeschuss erzeugt werden. Unter dem oberen Metallfilm ist eine wenige Nanometer dünne isolierende Oxidschicht, die auf einem weiteren Metallfilm gebildet wird. Angeregte Elektronen in der oberen Metallschicht des MIM- Tunnelkontakts müssen nicht mehr die Austrittsarbeit überwinden um detektiert zu werden, sondern nur noch die Tunnelbarriere, die durch den Isolator gebildet wird und niedriger sein kann als die Vakuumbarriere. Dann können heiße Elektronen als Tunnelstrom in der unteren Metallschicht nachgewiesen werden. Die Konzepte die zur Erklärung der Elektronenemission ins Vakuum geführt haben, können auch zur Erklärung der hier durchgeführten Experimente herangezogen werden.

Die Anregung von Elektronen ist ein grundlegendes Phänomen bei Wechselwirkungen von energetischen Teilchen mit Festkörperoberflächen. Es ist sehr eng verbunden mit der Dissipation der Energie des Projektils in den Festkörper und steht damit in Beziehung zu der Physik atomarer Stöße, zur Festkörper- und Oberflächenphysik. Auf der anderen Seite hat die Thematik auch technologische Relevanz, so zum Beispiel in der Erforschung der Plasma-Wand- Wechselwirkungen, bei der Entwicklung von Teilchendetektoren oder Ionenmikroskopen.

1.1 Energieverlust in atomaren Stoßkaskaden

In einer atomaren Stoßkaskade verliert das einfallende Teilchen Energie mit einer Rate dE/dx von einigen Elektronenvolt pro Nanometer bis hin zu hundert eV/nm , abhängig sowohl von der Primärenergie und Masse des Projektils als auch vom Substratmaterial. Die Reichweite R eines Projektils ist durch diese Energieverlustrate definiert als

$$R = \int_{E_0}^0 \frac{I}{dE/dx} dE \quad (1.1)$$

dabei ist E_0 die Energie des Projektils. Das Vorzeichen von dE/dx ist negativ, da es den Energieverlust beschreibt.

In atomaren Stoßkaskaden sind die Strecke, die ein Projektil zwischen zwei Stößen zurücklegt, und die Menge an Energie, die es dabei verliert, statistische Prozesse. Das führt zu einer Verteilung hinsichtlich der Reichweite R und wird Reichweitenverteilung („straggling“) genannt. Die Projektion der Reichweite R auf die Richtung des einfallenden Ions wird projizierte Reichweite R_p genannt.

Die Energieverlustrate eines Ions, das sich durch einen Festkörper bewegt, ist durch die Wechselwirkung mit den abgeschirmten Coulomb-Potentialen der Festkörperatome und -elektronen bestimmt. Durch elastische Stöße (Index n , „nuclear stopping“) erhält ein Festkörperatom als ganzes Translationsenergie, durch inelastische Stöße (Index e , „electronic stopping“) werden die Elektronen des Festkörperatoms angeregt und im Extremfall aus dem Coulombfeld des Atoms befreit. Die Summe von beiden ergibt den kompletten Energieverlust:

$$\frac{dE}{dx} = \left. \frac{dE}{dx} \right|_n + \left. \frac{dE}{dx} \right|_e \quad (1.2)$$

Die elastischen Stöße führen zu großen, diskreten Energieverlusten und zu einer signifikanten Winkelablenkung der Trajektorie des Ions. Dieser Prozess führt zur Gitterunordnung. Inelastische Stöße bewirken sehr viel kleinere Energieverluste pro Stoß, eine vernachlässigbare Winkelablenkung und das Atomgitter bleibt ungestört.

Zusätzlich zur Energieverlustrate ist es üblich, vom Bremsquerschnitt S zu sprechen, der auf die Atomdichte N normiert ist:

$$S = \frac{dE/dx}{N} \quad (1.3)$$

Der Bremsquerschnitt beschreibt die Energieverlustrate pro Streuzentrum.

Für die Wahrscheinlichkeit P eines Teilchens der Energie E innerhalb einer infinitesimalen Strecke dx einen Stoß zu erleiden, der zu einem Energieverlust zwischen T und $T + dT$ führt, gilt:

$$\frac{dP(E)}{dT} dT = N dx \frac{d\sigma(E)}{dT} dT \quad (1.4)$$

T beschreibt dabei die Rückstoß- oder Transferenergie, $d\sigma(E)/dT$ ist der differentielle Stoßquerschnitt für den Energietransfer. Den mittleren Energieverlust des sich bewegenden Teilchens innerhalb der Strecke dx erhält man durch Multiplikation von (1.4) mit der Transferenergie T und Integration über alle möglichen T :

$$\langle dE \rangle = \int T \cdot \frac{dP(E)}{dT} dT = N \cdot \int_{T_{min}}^{T_{max}} T \cdot \frac{d\sigma(E)}{dT} dT dx \quad (1.5)$$

Für infinitesimale dx ergibt sich:

$$\left. \frac{dE}{dx} \right|_n = N \cdot \int_{T_{min}}^{T_{max}} T \cdot \frac{d\sigma(E)}{dT} dT \quad (1.6)$$

T_{min} ist die minimal transferierte Energie und ist nicht notwendigerweise Null. Ein gebräuchlicher Wert ist die minimale Energie, die nötig ist, um ein Atom von seinem Gitterplatz weg zu bewegen, die im Bereich von etwa $20 - 30 \text{ eV}$ liegt [3]. Der Wert kann aber auch geringer sein, wenn ein Gitteratom z. B. nur in Schwingungen versetzt wird.

Die Maximalenergie T_{max} ist durch

$$T_{max} = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cdot E \quad (1.7)$$

gegeben. Dabei bezeichnen M_1 und M_2 die beiden Massen der Stoßpartner. Der Index 1 bezieht sich im Folgenden immer auf das Projektil, der Index 2 auf den Festkörper. Mit (1.3) und (1.6) ergibt sich für den elastischen Bremsquerschnitt S_n :

$$S_n(E) = \int_{T_{min}}^{T_{max}} T \cdot \frac{d\sigma(E)}{dT} dT \quad (1.8)$$

Für $d\sigma(E)/dT$ kann für ein kugelsymmetrisches Potential $V(r) \cong r^{-s} = r^{-1/m}$ im Kleinwinkel- Limes ein Potenzgesetz angewandt werden:

$$\frac{d\sigma(E)}{dT} = \frac{C_m}{E^m \cdot T^{1+m}} \quad (1.9)$$

Kleinwinkel- Limes bedeutet, dass nur Stöße mit großem Stoßparameter b betrachtet werden, bei denen der Streuwinkel im Schwerpunktsystem klein ist. Der Impulsübertrag Δp auf M_1 ist klein, so dass das Teilchen nach dem Stoß fast denselben Impuls hat wie vor dem Stoß (Impulsnäherung).

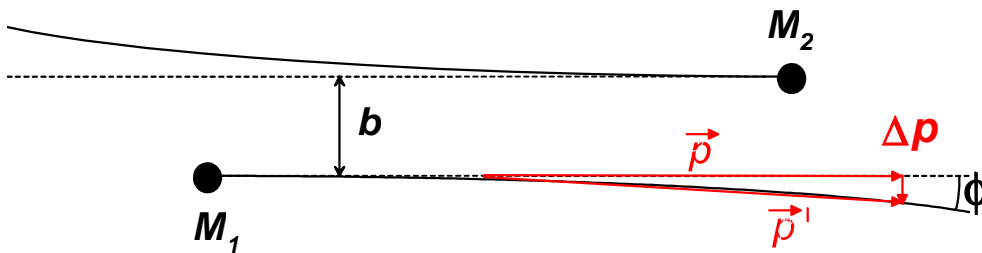


Abbildung 1-1: Stoß zweier Teilchen im Schwerpunktsystem mit großem Streuparameter b und kleinem Streuwinkel Φ .

C_m ist eine materialabhängige Konstante:

$$C_m = \frac{\pi}{2} \lambda_m a_{TF}^2 \left(\frac{2Z_1 Z_2 e^2}{a_{TF}} \right)^{2m} \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^m \quad (1.10)$$

a_{TF} ist die Thomas- Fermi- Abschirmlänge und λ_m eine berechenbare Variable in der Größenordnung von Eins. Die Thomas- Fermi- Abschirmlänge beschreibt die charakteristische Länge, über die Störungen des elektronischen Systems durch die freien Ladungsträger abgeschirmt werden. Für ein abgeschirmtes Coulomb- Potential schreibt man dann:

$$V^a(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \cdot \varphi\left(\frac{r}{a_{TF}}\right) \quad (1.11)$$

$\varphi(r/a_{TF})$ ist die Thomas- Fermi- Abschirmfunktion.

Für $T_{min} = 0$ beschreibt Formel (1.8) somit den elastischen Bremsquerschnitt:

$$S_n(E) = \frac{C_m}{E^m} \int_0^{T_{max}} T^{-m} dT = \frac{C_m \cdot E^{-m} \cdot T^{1-m}}{1-m} \Bigg|_0^{T_{max}} \quad (1.12)$$

Zusammen mit Formel (1.7):

$$S_n(E) = \frac{C_m \cdot E^{1-2m}}{1-m} \left[\frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \right]^{1-m} \quad (1.13)$$

Werte für m sind je nach Energie des Primärteilchens zwischen $1/3$ und $1/2$ [4]. Die Energieabhängigkeit von m kann folgendermaßen veranschaulicht werden: Beim Stoß zweier Atome ist die Form des Wechselwirkungspotentials am Umkehrpunkt entscheidend. Die Steigung $1/m$ der Tangente an das Potential am Umkehrpunkt hängt von der Stoßenergie ab, denn der Abstand der beiden Stoßpartner wird kleiner mit zunehmender Stoßenergie.

Mit Formel (1.13) lässt sich der elastische Energieverlust mit einer Genauigkeit von etwa 20% berechnen.

Der inelastische oder elektronische Energieverlust spielt für Primärionengeschwindigkeiten sehr viel kleiner als die Bohrgeschwindigkeit $v_0 = 2,2 \cdot 10^6 \text{ m/s}$ der atomaren Elektronen praktisch keine Rolle. Der andere Grenzfall, in dem die Primärionengeschwindigkeit größer als $v_0 \cdot Z_1^{2/3}$ ist, zeichnet sich durch ein komplett von allen Elektronen befreites Ion aus. Durch den Festkörper bewegt sich also nur ein nackter Atomkern. In diesem Fall kann der

Einfluss des Projektils auf ein Festkörperatom als eine plötzliche, schnelle äußere Störung angesehen werden, was zu einem Energietransfer vom Projektil zum ruhenden Festkörperatom oder Festkörperelektron führt. Der Energieverlust kann dann mit Hilfe der Streuung im Zentralkraftfeld berechnet werden (Bohr's Theorie, [5,6]).

Aus der Rutherford'schen Streutheorie folgt:

$$\Delta p = \frac{Z_I e^2}{bv} 2 \cos\left(\frac{\Theta}{2}\right) \quad (1.14)$$

Für große Stoßparameter b ist der Streuwinkel Θ klein:

$$\Delta p = \frac{2Z_I e^2}{bv} \quad (1.15)$$

Die auf das Elektron übertragene Energie T im Falle nichtrelativistischer Geschwindigkeiten ist

$$T = \frac{\Delta p^2}{2m_e} = \frac{2Z_I^2 e^4}{b^2 m_e v^2} \quad (1.16)$$

Der elektronische Energieverlust pro Weglänge schreibt sich in Analogie zu (1.8) dann als

$$\left. \frac{dE}{dx} \right|_e = n \int_{T_{min}}^{T_{max}} T d\sigma \quad (1.17)$$

(n : Anzahl von Elektronen pro Einheitsvolumen).

Mit Hilfe des differentiellen Streuquerschnitts $d\sigma(T) = 2\pi b db$ wird daraus

$$\left. \frac{dE}{dx} \right|_e = n \int_{b_{min}}^{b_{max}} 2\pi T b db = \frac{4\pi Z_I^2 e^4 n}{m_e v^2} \cdot \ln\left(\frac{b_{max}}{b_{min}}\right) \quad (1.18)$$

Bei zentralen Stößen wird die maximale Energie $T_{max} = \frac{1}{2} \cdot m_e (2v)^2$ übertragen, was mit Hilfe von (1.16) einen minimalen Stoßparameter von

$$b_{min} = \frac{Z_I e^2}{m_e v^2} \quad (1.19)$$

ergibt. Der maximale wirksame Stoßparameter ergibt sich hier aus der Forderung, dass der Energieübertrag ausreichen muss, um ein Elektron eines Atoms in einen energetisch angeregten erlaubten Zustand zu heben. Sei I die mittlere

Anregungsenergie eines Festkörperelektrons und $T_{min} = I$. Der maximale Stoßparameter ist dann:

$$b_{max} = \frac{2Z_I e^2}{\sqrt{2m_e v^2 I}} \quad (1.20)$$

Formel (1.19) und (1.20) eingesetzt in (1.18) ergibt für den elektronischen Energieverlust pro Weglänge:

$$\left. \frac{dE}{dx} \right|_e = \frac{2\pi Z_I^2 e^4 n}{m_e v^2} \cdot \ln \left(\frac{2m_e v^2}{I} \right) \quad (1.21)$$

Hier werden nur direkte Stöße von Elektronen mit Atomen im Festkörper berücksichtigt. Ein weiterer Term vergleichbarer Größe ergibt sich durch einen resonanten Energieübertrag in Stößen mit großem Stoßparameter. Mit $E_P = \frac{1}{2} \cdot M_I \cdot v^2$ und $n_e = N \cdot Z_2$ (N : Atomdichte der Probe) folgt daraus:

$$\left. \frac{dE}{dx} \right|_e = \frac{2\pi Z_I^2 e^4}{E_P} \cdot N Z_2 \cdot \left(\frac{M_I}{m_e} \right) \ln \left(\frac{2m_e v^2}{I} \right) \quad (1.22)$$

Die komplette Theorie des elektronischen Energieverlustes enthält zudem relativistische Korrekturen und berücksichtigt die Tatsache, dass kernnahe Elektronen nicht an dem Prozess teilnehmen und wird als Bethe- Theorie bezeichnet [7].

Für Projektilen mit Geschwindigkeiten $0,1 \cdot v_0 < v < Z_I^{2/3} \cdot v_0$ ist die Elektronenhülle des Projektils nur teilweise abgestreift und seine effektive Ladung geringer. Die Physik kann dann nicht mehr durch Streuung am Zentralkraftfeld berechnet werden und man muss zu abgeschirmten Coulomb- Potentialen übergehen. Diesen Bereich beschreibt die Theorie von Lindhard und Scharff [8]. Einen intuitiven Zugang, der qualitativ die richtigen Ergebnisse wiedergibt, liefert in diesem Zusammenhang das Fermi- Teller Modell. In diesem Modell werden nur Valenzelektronen mit Geschwindigkeiten nahe der Fermigeschwindigkeit v_F berücksichtigt. In einem einzelnen Stoß eines Projektils mit einem Festkörperelektron ist die Geschwindigkeitsänderung Δv des Festkörperelektrons von der gleichen Größenordnung wie die Geschwindigkeit v_P des Ions. Im Schwerpunktsystem wird die Fermikugel mit Radius v_F um v_P verschoben. Nur Elektronen aus einer Kugelschale mit Radius v_P um v_F können wegen des Pauli-Prinzips gestreut werden. Für die entsprechende Dichte n_e von Elektronen in diesem Bereich gilt:

$$n_e' = n_e \frac{4\pi v_F^2 v}{4/3 \pi v_F^3} = 3 \frac{v}{v_F} n_e \quad (1.23)$$

Der Impuls dieser Elektronen ist $p_e = m_e v_F$. Die auf das Elektron in einem Stoß mit dem Projektil der Geschwindigkeit v_P übertragene Energie ist

$$dE = p_e dv \quad (1.24)$$

oder

$$\Delta E = m_e v_F \Delta v = m_e v_F v_P \quad (1.25)$$

Diese Stöße führen zu einem Elektronenstrom I_e auf das Projektil:

$$I_e \cong n'_e v_F \quad (1.26)$$

Die Anzahl der Stöße zwischen den Elektronen und dem Projektil ergibt sich aus der Multiplikation von I_e mit dem Stoßquerschnitt σ für Elektron- Projektil Stöße, der durch πa_0^2 angenähert wird (a_0 ist der Bohr- Radius). Die Energieverlustrate ist

$$\frac{dE}{dt} \cong I_e \sigma \Delta E \cong \pi a_0^2 n'_e v_F \Delta E \quad (1.27)$$

Der elektronische Energieverlust pro Weglänge ist dann

$$\left. \frac{dE}{dx} \right|_e = \frac{dE}{dt} \bigg/ \frac{dx}{dt} = \frac{1}{v} \frac{dE}{dt} \quad (1.28)$$

Formeln (1.25) - (1.27) in (1.28) eingesetzt ergibt schließlich:

$$\left. \frac{dE}{dx} \right|_e \cong \pi a_0^2 n_e m_e v_F v_P \propto v_P \quad (1.29)$$

Formel (1.29) ist der Fermi- Teller Ausdruck für den inelastischen Energieverlust eines Projektils, welches sich mit der Geschwindigkeit v_P in einem Medium mit der Elektronendichte n_e bewegt.

Eine grafische Übersicht über die Energieverluste ist in Abbildung 1-2 zu sehen. Es handelt sich um reduzierte Einheiten, damit sich die Kurve universell für beliebige Projektil- Festkörper- Kombinationen darstellen lässt. Es gilt:

$$\varepsilon = \frac{M_2}{M_1 + M_2} \cdot E \cdot \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{a_{TF}} \right)^{-1} \quad (1.30)$$

(das ist die Stoßenergie im Schwerpunktsystem, normiert auf die Coulomb-Energie beim Thomas- Fermi- Abschirmradius)

Formel (1.30) kann für praktische Berechnungen vereinfacht werden:

$$\varepsilon = \frac{0,03255}{Z_1 Z_2 \left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3} \right)^{1/2}} \cdot \frac{M_2}{M_1 + M_2} \cdot E [\text{eV}] \quad (1.31)$$

Für die in dieser Arbeit typischerweise benutzte Projektil- Festkörper- Kombination ($10 \text{ keV Ar}^+ \rightarrow \text{Ag}$) ergibt sich für ε ein Wert von etwa 0,06.

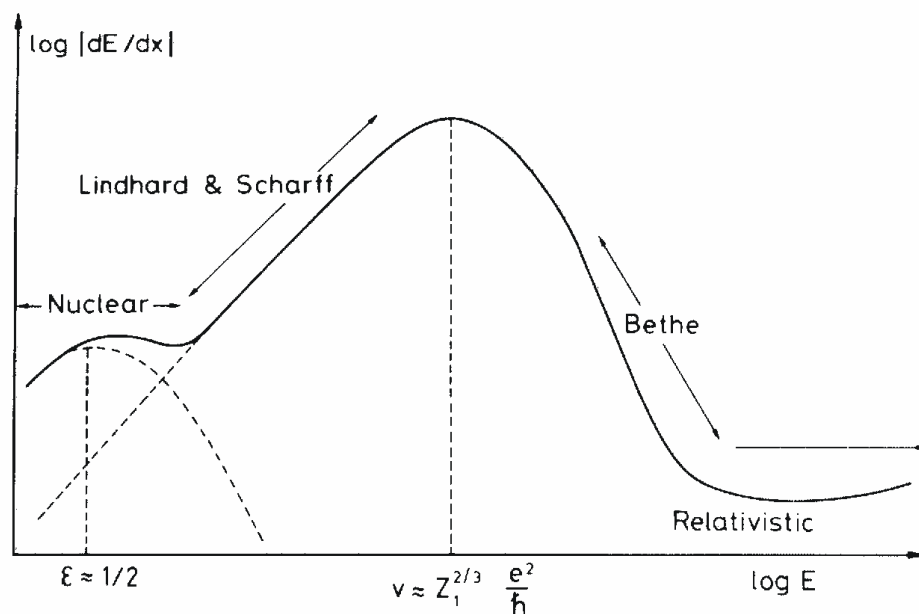


Abbildung 1-2: Die Energieverluste eines Ions in einem Festkörper in reduzierten Einheiten als Funktion der Primärionenenergie (aus [1]).

1.2 Ionen- induzierte Elektronenemission ins Vakuum

Bei der teilcheninduzierten Elektronenemission werden üblicherweise zwei Mechanismen unterschieden:

- Potentielle Emission
- Kinetische Emission

Potentielle Emission tritt bei positiven Primärionen schon bei kleinsten Geschwindigkeiten auf, wenn die Ionisierungsenergie E_I des Ions mehr als doppelt so groß ist wie die Austrittsarbeit Φ des Metalls [9]:

$$E_I \geq 2 \cdot \Phi \quad (1.32)$$

Dieser Prozess geschieht bereits bevor das Projektil in die Oberfläche eindringt. Für einfach geladene Primärionen sind die Auger- Neutralisation und/oder die resonante Neutralisation gefolgt von Auger- Abregung die Hauptursache für die potentielle Emission [9,10].

Wenn die Elektronen innerhalb des Festkörpers durch direkten Transfer von kinetischer Energie des einschlagenden Projektils (oder auch durch Rückstoßatome in der Stoßkaskade) angeregt werden, so spricht man von kinetischer Emission. Diese wird auch für neutrale Projektile beobachtet, allerdings muss für diesen Prozess eine gewisse Schwellengeschwindigkeit $v_{P,th}$ des Projektils überschritten werden. Diese Schwelle ist jedoch nicht eindeutig festzulegen. Aus dem Modell des freien Elektronengases folgt, dass die kinetische Emission durch die Impulserhaltung begrenzt ist, weil die Elektronenmasse m_e sehr viel kleiner ist als die Masse M_P des Projektils. Daraus folgt ein Schwellwert $v_{P,th}$ für die Geschwindigkeit des Projektils, unterhalb derer keine kinetische Emission möglich sein sollte [11]. Für den Impuls des Elektrons mit der Fermigeschwindigkeit v_F gilt im Schwerpunktsystem vor und nach dem Stoß mit dem Projektil der Geschwindigkeit v_P :

$$\begin{aligned} p_e &= -m_e \cdot (v_F + v_P) \\ p_e' &= m_e \cdot (v_F + v_P) \end{aligned} \quad (1.33)$$

Im Laborsystem gilt nach dem Stoß:

$$p_e' = m_e \cdot (v_F + v_P + v_P) = m_e \cdot (v_F + 2v_P) \quad (1.34)$$

Die Energie des Elektrons nach dem Stoß ist somit:

$$\begin{aligned} E_e' &= \frac{m_e}{2} (v_F + 2v_P)^2 = \frac{m_e}{2} v_F^2 + (2m_e v_F v_P + 2m_e v_P^2) \\ &= E_e + \Delta E \end{aligned} \quad (1.35)$$

Die bei dem Stoß auf das Elektron übertragene Energie ΔE muss größer als die Austrittsarbeit sein [12]:

$$\begin{aligned} \Delta E &\geq \Phi \\ \Rightarrow 2m_e v_P (v_P + v_F) &\geq \Phi \\ \Rightarrow v_{P,th} &= -\frac{v_F}{2} + \sqrt{\left(\frac{v_F}{2}\right)^2 + \frac{\Phi}{2m_e}} \end{aligned} \quad (1.36)$$

Baragiola et al. [13,14] fanden eine gute experimentelle Übereinstimmung mit Formel (1.36) für Protonenbeschuss, bemerkten aber, dass die Schwellengeschwindigkeit für schwerere Projektiler niedriger liegt. Die Elektronen des Projektils müssen also bei der kinetischen Emission berücksichtigt werden. Typische Werte für $v_{P,th}$ liegen im Bereich von 10^5 m/s [15]. Da die maximal übertragene Energie ΔE aber nur bei einem zentralen Stoß übertragen wird und diese sehr selten und überdies noch in den Festkörper hinein gerichtet sind, kann die daraus bestimmte Schwellengeschwindigkeit durchaus zu niedrig sein [16].

Bei Projektilgeschwindigkeiten deutlich unter $1 \text{ a. u.} = 25 \text{ keV/u}$ sind die beiden Emissionsprozesse unabhängig voneinander, denn die potentielle Emission ist schon vorüber, bevor das Projektil in die Oberfläche einschlägt und dort die kinetische Emission initiieren kann [15].

Der Mechanismus der kinetischen Emission wird üblicherweise in drei Schritte unterteilt:

- Anregung der Elektronen im Festkörper
- Transport der angeregten Elektronen, Entstehung einer Kaskade
- Emission unter Überwindung einer Oberflächenenergie

Die Anregung der Elektronen kann entweder direkt durch das Projektil geschehen oder indirekt durch Rückstoßatome oder durch hochangeregte Elektronen selbst. Drei Mechanismen tragen zum Großteil zur Elektronenausbeute ins Vakuum bei. Der erste ist die Erzeugung eines Lochs durch das Projektil in der inneren Schale eines Festkörperatoms und die anschließende

Anregung eines Elektrons aus dem Leitungsband als Folge eines Auger- Effekts [17]. Der zweite ist die direkte Anregung eines Elektrons aus dem Fermisee durch das Projektil oder durch Rückstoßatome, was als elektronische Reibung bezeichnet wird [13,14]. Dieser Prozess ist trotz der großen Massendifferenz von Elektron und Projektil möglich, da ein Elektron im Leitungsband nicht in Ruhe ist, sondern sich mit der Fermigeschwindigkeit v_F bewegt. Ein interessantes Modell ist das der Elektronenpromotion („electron promotion“, [18-21]). Dabei wird ein Elektron eines Festkörperatoms in einem Stoß mit einem anderen Festkörperatom innerhalb der Stoßkaskade in einen energetisch angeregten Zustand angeregt. Entfernen sich die beiden Stoßpartner wieder voneinander, kann der angeregte Zustand erhalten bleiben. Dieser Prozess wird aktuell in der Literatur intensiv untersucht [22-27]. Für schwere Projektile, die eine Vielzahl von Elektronen besitzen, tragen „electron promotion“ Prozesse bereits bei kleineren Geschwindigkeiten zur Produktion von heißen Elektronen bei, was zu einer geringeren Schwellengeschwindigkeit als die mit Formel (1.36) berechnete führt [15].

Während des Transportes der angeregten Elektronen im Festkörper verlieren diese Energie durch Stöße mit anderen Elektronen und es bildet sich eine Elektronen- Kaskade aus. Die Annahme einer Kaskade beruht auf der Beobachtung, dass die Energie- und Winkelverteilungen der ausgelösten Elektronen nahezu unabhängig von der Projektilenergie und der Projektil- Target Kombination sind. Der Transport selbst wird mit Hilfe der mittleren freien Weglängen für elastische und inelastische Stöße beschrieben, während die Kaskadenentstehung als transporttheoretisches Problem behandelt wird (Theorie von Schou, [28]). Stößt ein Elektron mit einem Atom bzw. Ionenrumpf des Festkörpers, wird die Energie praktisch nicht geändert, aber die Bewegungsrichtung des Elektrons. Bei Elektron- Elektron Stößen wird die Energie der beteiligten Elektronen geändert, daher sind solche Stöße immer inelastisch. Die Theorie von Schou ist die einzige, die bis hinunter zu keV- Beschuss gültig ist. Als ein zentrales Ergebnis dieser Theorie kann festgehalten werden, dass die Elektronenausbeute ins Vakuum proportional zum elektronischen Energieverlust des Projektils an der Oberfläche ist:

$$\gamma_{vac} = \Lambda \cdot \beta \cdot \left. \frac{dE}{dx} \right|_e \quad (1.37)$$

Λ ist dabei ein materialabhängiger Parameter und β ist ein Faktor der berücksichtigt, dass auch Rückstoßatome zum elektronischen Energieverlust beitragen.

Zuletzt müssen die angeregten Elektronen noch eine Barriere überwinden. Damit die Elektronen ins Vakuum emittiert werden können, müssen sie die Austrittsarbeit des Festkörpers überwinden. Für den Fall der MIM- Kontakte

müssen die Elektronen die Tunnelbarriere überwinden bzw. durch sie hindurch tunneln.

1.3 Tunneltheorie in MIM- Kontakten

Durch den Einschlag des Projektils in die Deckelektrode werden im Zuge der Stoßkaskade Elektronen des Festkörpers angeregt, es entstehen heiße Elektronen. Die Quelle der elektronischen Anregung ist die Kinetik der Teilchen fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht. Diese Kinetik ist mit molekulardynamischen Simulationen räumlich auf ein Gebiet von der Größenordnung einiger nm^2 um die Einschlagstelle begrenzt [29] (dunkelgrau in Abbildung 1-3). Außerhalb dieses durch die Stoßkaskade beeinflussten Bereiches wird die elektronische Anregung in Metallen sehr schnell ins Volumen transportiert und dissipiert. Die Anregung ist einige Nanometer unter der Oberfläche am stärksten, dort wo der Energieverlust am größten ist. Also näherungsweise an der Stelle, wo das einschlagende Ion zur Ruhe kommt. Die Eindringtiefen von keV -Ionen betragen im Mittel einige Nanometer. Zeitlich läuft so eine Stoßkaskade im Pikosekunden Bereich ab [30]. Aufgrund der geringen Stromdichten der Projektile von $10^{10} - 10^{15} \text{ Teilchen}/(cm^2 s)$, je nach Fokussierungsbedingung und Teilchenstromstärke, ist jeder Einschlag eines Projektils auf die Oberfläche demnach als isoliertes Ereignis zu betrachten, sowohl räumlich als auch zeitlich. Jede Stoßkaskade läuft unbeeinflusst von der anderen ab. Das erzeugte Anregungsspektrum der heißen Elektronen direkt unter der Oberfläche sei durch eine Fermiverteilung mit der Temperatur T_e^0 charakterisiert:

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left[\frac{E - E_F}{k_B \cdot T_e^0}\right] + 1} \quad (1.38)$$

Momentan wird in unserer Arbeitsgruppe untersucht, wie der Transport und das daraus resultierende räumliche und zeitliche Anregungsprofil im Festkörper theoretisch modelliert werden kann. Aus diesen zurzeit laufenden Arbeiten [31] ergibt sich, dass das Anregungsspektrum in guter Näherung als eine stark orts- und zeitabhängige Elektronentemperatur T_e beschrieben werden kann. Die durch die Stoßkaskade hervorgerufene Erhöhung dieser Temperatur ist dabei räumlich auf den Bereich der Teilchenkinetik begrenzt. Zur Modellierung des kinetisch induzierten Tunnelstroms in MIM- Systemen gehen wir daher der Einfachheit halber davon aus, dass die elektronische Anregung durch eine lokal auf die räumliche Ausdehnung der Stoßkaskade beschränkte Erhöhung der Elektronentemperatur für die Dauer von einigen Pikosekunden beschrieben wird.

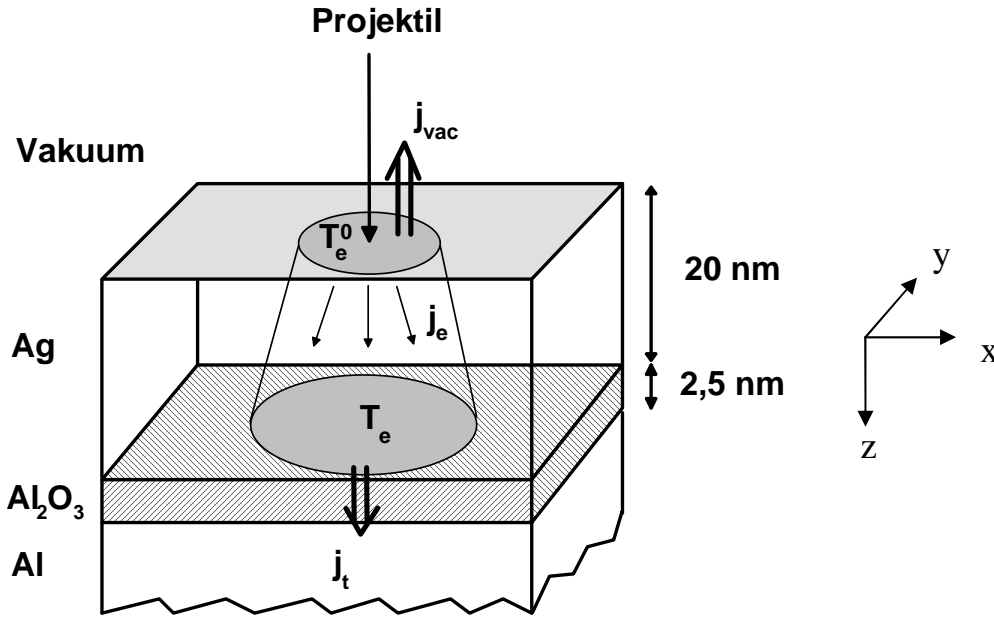


Abbildung 1-3: Zur Interpretation der elektronischen Anregung in der Deckelektrode. Diese führt zur Elektronenemission ins Vakuum (j_{vac}) und zu einem Elektronenstrom j_e in Richtung der Tunnelbarriere, der entsprechend der Tunnelwahrscheinlichkeit zu einem Tunnelstrom j_t durch die Barriere führt.

Die heißen Elektronen bewegen sich nun isotrop in alle Richtungen. Ein Teil derer, die auf die Oberfläche zulaufen und genügend Energie haben um die Vakuumbarriere zu überwinden, tritt aus der Oberfläche aus. Es kommt zu einem Elektronenstrom j_{vac} ins Vakuum (äußere Elektronenemission). Elektronen die sich auf die Grenzschicht zu bewegen, können ohne Stöße mit anderen Elektronen eine Strecke entsprechend ihrer mittleren freien Weglänge zurücklegen. Aus der Fermi- Liquid- Theorie folgt [32,33]:

$$\lambda_{e-e} = \frac{v_F}{a(E - E_F)^2 + b(k_B \cdot T_e^0)^2} \quad (1.39)$$

Wobei E_F und v_F die Fermi -Energie bzw. -Geschwindigkeit bezeichnen. Für Silber ergibt sich für die Konstanten a und b [33-35]:

$$a = 0,066 \frac{1}{fs \cdot eV^2}, b = 1,34 \frac{1}{fs \cdot eV^2} \quad (1.40)$$

Für eine Anregungsenergie von 1 eV über dem Fermi- Niveau und eine Elektrentemperatur von 3000 K ergibt sich demnach eine mittlere freie Weglänge von 3 nm , bei 3 eV von nur noch 1 nm . Für den ballistischen Transport der Elektronen zur Grenzfläche gilt bei homogener Winkelverteilung für die Wahrscheinlichkeit, dass das Elektron die Grenzfläche ohne zu streuen erreicht:

$$p_{ballistisch}(E) = \int_0^{\pi/2} \frac{1}{4\pi} \exp\left(-\frac{d_{Ag}}{\lambda(E) \cdot \cos(\vartheta)}\right) 2\pi \sin(\vartheta) d\vartheta \quad (1.41)$$

$$\approx \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{d_{Ag}}{\lambda(E)}\right)$$

Dieser Transport der Elektronen zur Ag/Al_2O_3 - Grenzschrift verändert das Anregungsspektrum der Elektronen, so dass an der Grenzschrift selbst das Anregungsspektrum der Elektronen wieder durch eine Fermiverteilung beschrieben werden kann, allerdings mit einer geringeren Temperatur der Elektronen, $T_e < T_e^0$.

Die Transmission der Elektronen durch die Oxidschicht hindurch wird quantenmechanisch durch eine energieabhängige Tunnelwahrscheinlichkeit $p_t(E)$ beschrieben:

$$p_t(E) = \exp\left[-2 \int_0^d \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V(z) - E)} dz\right] \quad (1.42)$$

Das ist die Lösung der Schrödingergleichung für eine eindimensionale Potentialschwelle [36]. Sie beschreibt die Wahrscheinlichkeit für ein Teilchen mit der Energie $E < V(z)$ durch eine Potentialbarriere $V(z)$ zu tunneln. Das Potential $V(z)$ sei hier trapezförmig mit der Barrierenbreite d . Die weiteren Parameter sind:

Tabelle 1-1: Parameter der Metalle und der Oxidbarriere.

Parameter	Bezeichnung	Wert	Quelle
Fermienergie Aluminium	E_F^{Al}	11,6 eV	[37]
Fermienergie Silber	E_F^{Ag}	5,5 eV	[37]
Überlappkonstante	$E_0 = E_F^{Al} - E_F^{Ag}$	6,1 eV	
Barrierrhöhe auf Al- Seite	ϕ^{Al}	2,4 eV	[38]
Barrierrhöhe auf Ag- Seite	ϕ^{Ag}	3,9 eV	[38]
Bandlücke im Oxid	E_{gap}	8,3 eV	[38]
Oxidschichtdicke	d_{ox}	2,5 nm	[38]

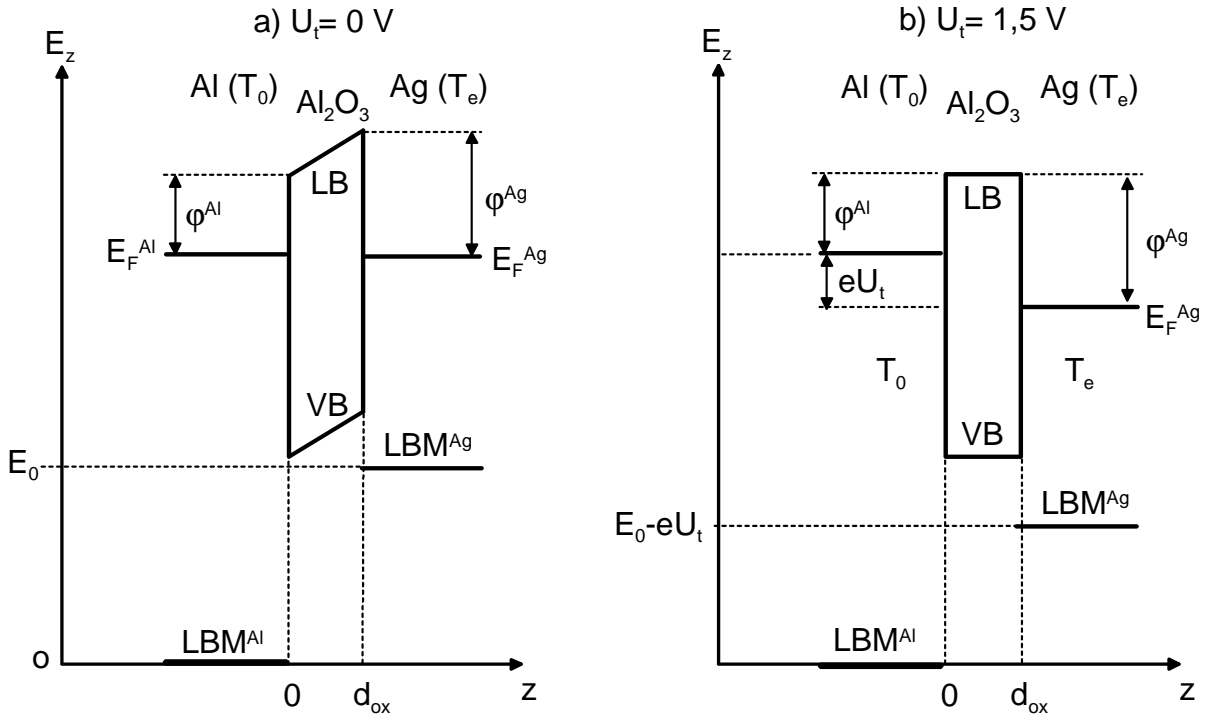


Abbildung 1-4: Eindimensionales Energiediagramm eines MIM-Kontakts, a) ohne Tunnelspannung, b) mit angelegter Tunnelspannung U_t . Der Energienullpunkt ist die Unterseite des Leitungsbandes im Aluminium (LBM). Das Fermi-niveau im Silber verschiebt sich mit U_t .

Die Zustände im Aluminium sind bei der Temperatur $T_0 = 300\text{ K}$ gemäß der Fermistatistik besetzt. Im Silber gilt das entsprechende, die Elektronentemperatur ist allerdings lokal, d. h. zeitlich und räumlich, durch den Projektileinschlag gegenüber der Temperatur im Aluminium erhöht, $T_e > T_0$. Die beiden Metalle werden im Folgenden als dreidimensionales Fermigas beschrieben. In Abbildung 1-4 ist nur E_z gezeichnet, da die Barriere nur in z -Richtung vorhanden ist und die Abbildung sonst zu unübersichtlich wird. Die Gesamtenergie E muss in die Komponenten E_z und E_p zerlegt werden: das Elektron mit der Energie E hat einen entsprechenden k -Vektor mit den Komponenten k_z und k_p in Richtung senkrecht (z) und parallel (p) zur Grenzfläche zwischen Metall und Oxid:

$$E_z = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_e}, \quad E_p = \frac{\hbar^2 k_p^2}{2m_e}, \quad E = E_z + E_p \quad (1.43)$$

Für die Barriere sind die Oberkante des Valenzbandes und die Unterseite des Leitungsbandes eingezeichnet. Die Fermienergie im Silber verschiebt sich nach unten bei Anlegen einer positiven Tunnelspannung und nach oben bei negativer.

Das Potential wird folgendermaßen parametrisiert:

$$V(U_t, z) = E_F^{Al} + \varphi^{Al} + \frac{(\varphi^{Ag} - \varphi^{Al} - U_t) \cdot z}{d_{ox}} \quad (1.44)$$

Es muss sowohl Tunneln von Elektronen über das Leitungsband als auch Tunneln von Löchern über das Valenzband berücksichtigt werden. Das führt auf die Dispersionsrelation für die Zustände in der Barriere in einem Zwei- Band Modell [39].

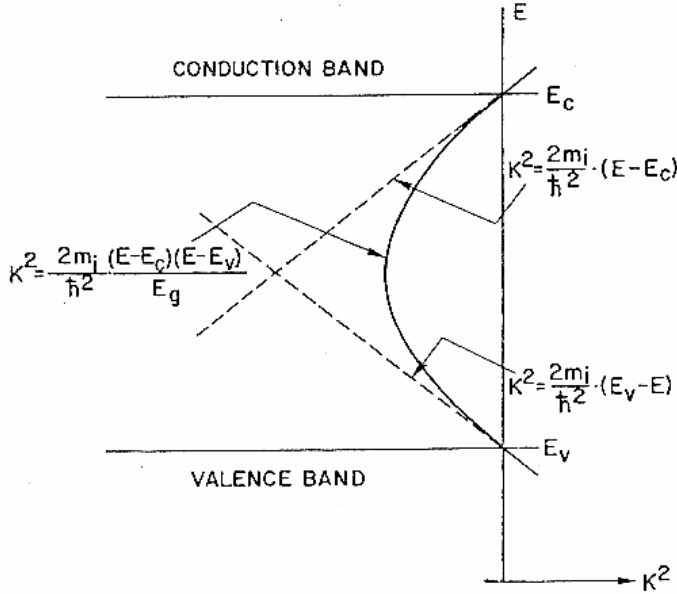


Abbildung 1-5: Dispersionsrelation für Elektronen im verbotenen Band eines Isolators. Die gepunkteten Linien sind die 1- Band Näherungen mit der effektiven Masse m_i im oberen und unteren Teil des verbotenen Bereichs. Die durchgezogene Linie ist die Zwei- Band Beschreibung von Franz und Kane (Abbildung von Gundlach aus Referenz [40]).

In der Energielücke E_{gap} zwischen Leitungs- und Valenzband ist k^2 imaginär. Die quadratische Dispersionsrelation wird in die Lücke fortgeführt. Der Kreuzungspunkt der beiden Äste (Dispersionsrelation für das Leitungs- und Valenzband) liegt somit in der Mitte der Energielücke. Dort ist die Kurve unstetig. Der Ansatz von Franz und Kane, der diese Unstetigkeit umgeht, ist durch die durchgezogene parabolische Linie gezeigt. Sie setzt die Dispersionsrelation von einem Band zum anderen stetig fort. Die effektiven Massen seien hier angenähert durch die Ruhemasse des Elektrons. Angewandt auf die hier vorliegende Problematik mit dem parametrisierten Potential $V(U_t, z)$ und $E_{gap} = E_C - E_V$ ergibt sich für die Barriere folgender Ausdruck [40]:

$$Barriere(E, U_t, z) = \frac{(E - V(U_t, z))(E - V(U_t, z) + E_{gap})}{E_{gap}} - E_p \quad (1.45)$$

Dabei und im Folgenden bezeichnet E ohne Index immer die Gesamtenergie des Elektrons, $E = E_z + E_p$. Für die Tunnelwahrscheinlichkeit aus (1.42) ergibt sich dann zusammen mit diesen Überlegungen:

$$p(E, U_t) = \exp \left[-2 \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \int_0^{d_{ox}} \left(\frac{(E - V(U_t, z))(E - V(U_t, z) + E_{gap})}{E_{gap}} - E_p \right) dz} \right] \quad (1.46)$$

Die Tunnelwahrscheinlichkeit ober- und unterhalb der Barriere wird zu Eins angenommen. Die Tunnelwahrscheinlichkeit hängt sowohl von E_z als auch von E_p ab. Angenommen die Tunnelwahrscheinlichkeit hänge nur von E_z ab: dann ist für jedes E_z kleiner als die Energie des Valenzbandmaximums des Oxids die Tunnelwahrscheinlichkeit Eins. Zu dem E_z kann ein E_p gefunden werden, so dass $E_z + E_p = E_F$ ist. Dort ist die Besetzungswahrscheinlichkeit der Elektronen am größten. In Simulationen (Kapitel 7.5.1) führt das zu einem artifiziellen Elektronenstrom von einem Metall zum anderen am Fermi-niveau.

Im Allgemeinen ist die Stromdichte j von Teilchen mit der räumlichen Dichte n und der Geschwindigkeit v_z durch eine Fläche senkrecht zur Flugrichtung z definiert als

$$j = n \cdot v_z \quad (1.47)$$

Betrachtet werden nun zwei planare Metallelektroden, die durch eine dünne Tunnelbarriere voneinander getrennt sind. Die Zahl der Elektronen pro Energieintervall, die in eine Richtung von einem Metall in das andere tunneln können (also z. B. vom Silber ins Aluminium), ist dann gegeben durch

$$N_{Ag \rightarrow Al} = \int_0^\infty n(v_z) \cdot v_z \cdot p(E, U_t) dv_z \quad (1.48)$$

Nach Umschreiben der Integrationsvariablen auf dE_z ergibt sich mit $v_z(E_z) = \sqrt{2 \cdot E_z / m_e}$:

$$N_{Ag \rightarrow Al} = \frac{1}{m} \int_0^\infty n(\sqrt{2 \cdot E_z / m_e}) \cdot p(E, U_t) dE_z \quad (1.49)$$

Die Zustandsdichte im Impulsraum für ein ideales Quantengas in einem Kasten mit der Kantenlänge L ist $(L/2\pi\hbar)^3$ [41]. Diese Zustandsdichte ist nicht normierbar, da die Gesamtzahl möglicher Impulszustände divergiert. Normierbar ist die Dichte besetzter Zustände:

$$\text{Dichte besetzter Zustände: } \left(\frac{L}{2\pi\hbar} \right)^3 \cdot f(E(\vec{p})) = \left(\frac{L}{2\pi\hbar} \right)^3 \cdot f\left(\frac{|\vec{p}|^2}{2m_e} \right) \quad (1.50)$$

Da hier zwei verschiedene Metalle mit unterschiedlichen Fermi- Energien betrachtet werden, ist der Energienullpunkt in beiden Metallen unterschiedlich. Der Nullpunkt der Energievariablen $E = E_z + E_p$ ist die Unterkante des Leitungsbandes im Aluminium. Im Silber ist der Nullpunkt um $E_0 = E_F^{Al} - E_F^{Ag}$ verschoben und variiert zudem mit der Tunnelspannung U_t :

$$\begin{aligned} \text{Aluminium: } f_{Al}(E, T_0) &= \frac{1}{\exp\left[\frac{E - E_F^{Al}}{k_B \cdot T_0} \right] + 1} \\ \text{Silber: } f_{Ag}(E, T_e, U_t) &= \frac{1}{\exp\left[\frac{E - (E_F^{Ag} + E_0) - e \cdot U_t}{k_B \cdot T_e} \right] + 1} \end{aligned} \quad (1.51)$$

Die Normierung auf die Dichte besetzter Zustände stellt sicher, dass das Integral über alle Impulse die Gesamtzahl N der Elektronen im Volumen $V=L^3$ ergibt:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \left(\frac{L}{2\pi\hbar} \right)^3 \cdot f\left(\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m_e} \right) = N \quad (1.52)$$

Die Dichte n_e folgt daraus durch Division durch das Volumen V :

$$n_e = \left(\frac{L}{2\pi\hbar} \right)^3 \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \cdot f\left(\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m_e} \right) \quad (1.53)$$

Mit $\vec{p} = m_e \vec{v}$ wird daraus:

$$n_e = \frac{m_e^3}{(2\pi\hbar)^3} \int_{-\infty}^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \left[f\left(\frac{m_e}{2} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \right) \right] \quad (1.54)$$

Es ist nur die Zahl der Elektronen in z - Richtung $n(v_z)dv_z$ relevant (Abbildung 1-4), daher gilt für die Stromdichte vom Silber ins Aluminium:

$$n_{Ag \rightarrow Al}(v_z) = \frac{m^3}{(2\pi\hbar)^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f_{Ag}\left(\frac{m_e}{2} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2), T_e, U_t \right) dv_x dv_y \quad (1.55)$$

Das Integral wird in Polarkoordinaten ausgeführt ($v_p dv_p d\varphi = dv_x dv_y$) und die Integrationsvariable anschließend umgeschrieben in $E_p = m/2(v_x + v_y)^2$. Dadurch ergibt sich ein Faktor 2π und ein $1/m$:

$$n_{Ag \rightarrow Al}(v_z) = \frac{m^2}{4\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty f_{Ag} \left(\frac{m_e}{2} v_z^2 + E_p, T_e, U_t \right) dE_p \quad (1.56)$$

Formel (1.56) in (1.49) eingesetzt ergibt (unter Berücksichtigung des Faktors 2 für den Spin):

$$n_{Ag \rightarrow Al} = \frac{m}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \int_0^\infty p(E, U_t) \cdot f_{Ag}(E, T_e, U_t) dE_p dE_z \quad (1.57)$$

Die Einheit von (1.57) ist $m^{-2}s^{-1}$, beschreibt also einen Teilchenstrom durch eine Fläche pro Zeiteinheit. Für Elektronen muss (1.57) mit der Elementarladung e_0 multipliziert werden, um den Elektronenstrom in A/m^2 zu erhalten. Die Elektronen müssen im gegenüberliegenden Metall einen freien Zustand finden, so dass in (1.57) noch die Wahrscheinlichkeit $[1 - f_{Al}(E, T_0)]$ berücksichtigt werden muss. Außerdem wird nur elastisches Tunneln betrachtet, dass heißt die Energie des Tunnelelektrons bleibt unverändert.

Die gesuchte Elektronenstromdichte $j_{Ag \rightarrow Al}$ vom Silber durch die Tunnelbarriere ins Aluminium und analog dazu $j_{Al \rightarrow Ag}$ ist somit:

$$\begin{aligned} j_{Ag \rightarrow Al}(U_t, T_0, T_e) &= \frac{e_0 \cdot m}{2\pi^2 \hbar^3} \times \\ &\int_0^\infty dE_z \int_{E_0 - E_z}^\infty dE_p \left\{ p(E_z, E_p, U_t) \cdot f_{Ag}(E_z + E_p, T_e, U_t) [1 - f_{Al}(E_z + E_p, T_0)] \right\} \\ j_{Al \rightarrow Ag}(U_t, T_0, T_e) &= \frac{e_0 \cdot m}{2\pi^2 \hbar^3} \times \\ &\int_0^\infty dE_z \int_{E_0 - E_z}^\infty dE_p \left\{ p(E_z, E_p, U_t) \cdot f_{Al}(E_z + E_p, T_0) [1 - f_{Ag}(E_z + E_p, T_e, U_t)] \right\} \end{aligned} \quad (1.58)$$

Netto- Tunnelstrom $j_t = j_{Ag \rightarrow Al} - j_{Al \rightarrow Ag}$:

$$j_t(U_t, T_0, T_e) = \frac{e_0 \cdot m}{2\pi^2 \hbar^3} \times \int_0^\infty dE_z \int_{E_0 - E_z}^\infty dE_p \left\{ p(E_z, E_p, U_t) \cdot \left[f_{Ag}(E_z + E_p, T_e, U_t) - f_{Al}(E_z + E_p, T_0) \right] \right\} \quad (1.59)$$

Die Einheit von (1.58) und (1.59) ist A/m^2 . Der unterschiedliche Energienullpunkt in den beiden Fermi- Verteilungen ist in den Definitionen (1.51) berücksichtigt. Die Zustandsdichte im Anfangszustand ist hier über das quantenmechanische Abzählen der Impulse berücksichtigt. Die Zustandsdichte im Endzustand geht nicht ein. Es wird lediglich über die Fermifunktion abgefragt, ob ein Zustand frei ist oder nicht.

In den MIM- Experimenten (Kapitel 7) ist die (dimensionslose) Tunnelausbeute γ_t die Observable. Sie ist definiert als der auf den Primärstrom normierte Tunnelstrom:

$$\text{Tunnelausbeute } \gamma_t = \frac{\text{Tunnelstrom}}{\text{Primärstrom}} \quad (1.60)$$

Wie am Anfang dieses Kapitels erwähnt, ist eine typische Ausdehnung einer Stoßkaskade einige nm^2 (A_{casc}) mit einer Dauer von einigen Pikosekunden (t_{casc}). Um aus Formel (1.59) die Tunnelausbeute zu erhalten, muss der Netto- Tunnelstrom noch mit dem „duty cycle“ $A_{casc} \cdot t_{casc}$ multipliziert werden und schließlich noch durch die Elementarladung e_0 dividiert werden:

$$\gamma_t = j_t(U_t, T_0, T_e) \cdot \frac{A_{casc} \cdot t_{casc}}{e_0} \quad (1.61)$$

Der Tunneleffekt zwischen zwei planaren Metallelektroden, die durch eine dünne isolierende Barriere getrennt sind, ist in der Literatur bereits untersucht worden. John G. Simmons hat 1963 eine Formel für den Tunnelstrom zwischen zwei Metallelektroden für $T=0 K$ aufgestellt [42,43]. Ein Standardwerk ist in diesem Zusammenhang das Buch von C. B. Duke, „tunneling in solids“ [44]. Diese Rechnungen waren in den 80er Jahren die Grundlage zur Entwicklung der Theorie des Rastertunnelmikroskops, die als Tersoff- Hamann Theorie bekannt geworden ist [45,46].

2 Experimentelle Methoden

Die Experimente werden in einer Ultrahochvakuum (UHV)- Apparatur durchgeführt. Sie besteht aus drei Rezipienten, die über Plattenventile voneinander getrennt sind. Die Probe wird in der belüfteten Schleusenkammer (Rezipient 1) auf einen Transferstab montiert. Nach Evakuierung der Schleusenkammer kann die Probe dann entweder in die Präparationskammer (Rezipient 2) oder in die Analysekammer (Rezipient 3) transferiert werden. Alle Rezipienten werden mit Turbomolekularpumpen gepumpt. Der erreichbare Enddruck beträgt in der Präparationskammer $1 \cdot 10^{-8}$ mbar und in der Analysekammer $2 \cdot 10^{-9}$ mbar. In der Präparationskammer werden die Silberschichten des MIM- Kontakts aufgedampft. In der Analysekammer (Abbildung 2-1) werden die eigentlichen Experimente durchgeführt. Dort wird eine Oberfläche mit Edelgasionen und Neutralteilchen im Energiebereich zwischen $1 \dots 15$ keV beschossen. Die Oberfläche ist die Deckelektrode eines MIM- Schichtsystems. Es wird der durch den Ionenbeschuss im MIM- Schichtsystem induzierte Tunnelstrom gemessen. Weiterhin können die von der Oberfläche zerstäubten Teilchenflüsse gemessen werden. Hierbei werden insbesondere die zerstäubten Neutralteilchen massenspektrometrisch nachgewiesen (Sekundär- Neutralteilchen- Massenspektrometrie, SNMS). Gleichzeitig können auch die von der Oberfläche zerstäubten Sekundärionen gemessen werden (Sekundär- Ionen- Massenspektrometrie, SIMS)

Für diese Experimente wird eine Ionenquelle zur Erzeugung der geladenen und neutralen Projektile benötigt. Ein gepulster UV- Laser wird zur Photoionisation der von der Oberfläche zerstäubten Neutralteilchen benutzt. Zum massenselektiven Nachweis der zerstäubten Teilchen wird ein Flugzeit- Massenspektrometer eingesetzt. Ein Potentiostat dient zur Festlegung der Tunnelspannung an den MIM- Schichtsystemen. Schließlich kommen noch Pikoamperemeter zur extrem empfindlichen Messung des durch die Projektile induzierten Tunnelstroms zum Einsatz.

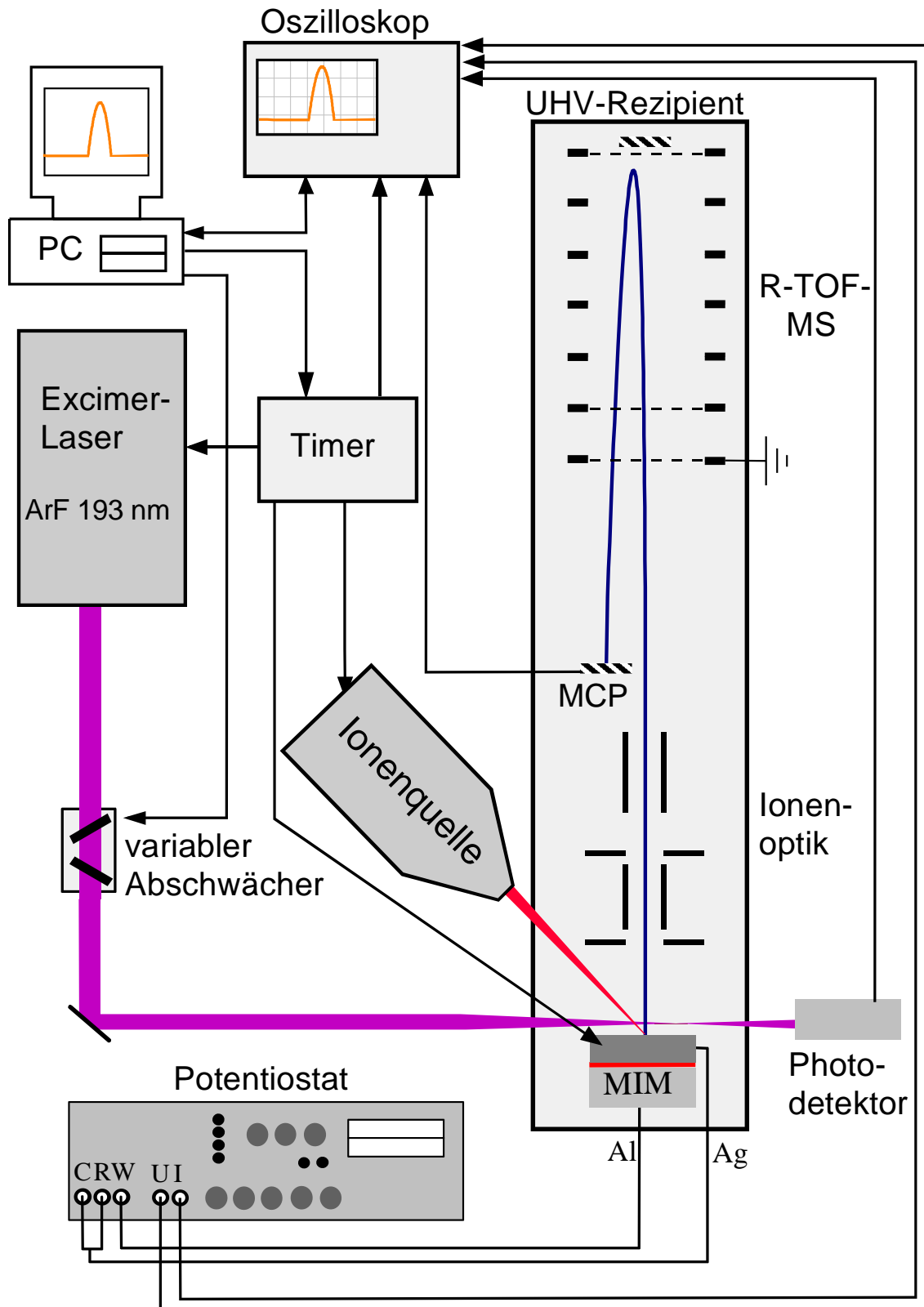


Abbildung 2-1: Schematische Gesamtübersicht der wichtigsten Komponenten zur Messung der durch Teilchenbeschuss induzierten Tunnelströme in MIM- Schichtsystemen und zur Messung der Ionisierungswahrscheinlichkeit zerstäubter Teilchen.

2.1 Ionenquelle

Die Ionenquelle der Firma Atomika, Typ WF 421, arbeitet nach dem Kaltkathoden- Prinzip und als Betriebsgase können O_2 , H_2 , alle Edelgase und auch Gasgemische wie SF_6 [47] verwendet werden. Die Ionen werden in einer DC- Gasentladung erzeugt, die zwischen einer stiftförmigen Kathode und einem sie umgebenden anodischen Zylinder brennt. Ein permanentes Magnetfeld sorgt für den Plasmaeinschluss; die ebenfalls in der Gasentladung erzeugten Elektronen beschreiben aufgrund des Magnetfeldes eine spiralförmige Bahn um die Magnetfeldlinien, wodurch die Aufenthaltsdauer im Plasma verlängert wird. So können weitere Ionen und Elektronen durch Elektronenstoß erzeugt werden. Das Plasma kann so bei relativ geringem Druck betrieben werden. Der Entladungsraum wird mit einer kleinen Turbomolekularpumpe (50 l/s) differentiell gepumpt. Die Druckmessung erfolgt unmittelbar vor der Turbopumpe, der Arbeitsdruck beträgt $5 \cdot 10^{-6}$ mbar. Der Druck in der Plasmakammer selbst ist in der Größenordnung von 10^{-4} mbar. Der gesamte Entladungsraum befindet sich auf einer Betriebsspannung zwischen 1 und 15 keV, je nach gewünschter Primärionenenergie. Die Ionen werden durch eine Tantal- Blende mit einem Lochdurchmesser von 0,5 mm extrahiert. Dahinter befindet sich ein Wienfilter zur Massenselektion der Ionen. Nur Ionen mit einem bestimmten e/m -Verhältnis können diesen Filter passieren. So lassen sich z. B. mit einem Gasgemisch wie SF_6 als Betriebsgas sehr leicht durch Variation der Spannung am Wienfilter die Ionen SF_x ($x=1..5$) gezielt als Beschuss- Projektile auswählen. Durch den Wienfilter kann die Ionenquelle außerdem gepulst betrieben werden, indem mit einem schnellen Schalter (Behlke, Typ HTS31- GSM push- pull, Anstiegszeit von 15 ns) für die Dauer des Primärbeschusspulses an den Wienfilter die Durchlassspannung angelegt wird. Hinter dem Wienfilter befinden sich eine einstellbare mechanische Aperturblende und an der Spitze der Ionenquelle eine elektrostatische Einzellinse (Objektivlinse), durch die der Ionenstrahl fokussiert werden kann. Durch die mechanische Aperturblende können verschiedene Blendenöffnungen eingestellt werden, die dann von der Objektivlinse auf die beschossene Probenoberfläche abgebildet werden. So kann der Durchmesser des Ionenstrahls auf der Probenoberfläche und damit die Beschuss- Stromdichte variiert werden. Zwischen der Aperturblende und der Objektivlinse befindet sich außerdem ein Plattenkondensatorpaar, mit deren Hilfe der Ionenstrahl über die Probenoberfläche gerastert werden kann. Eine Übersicht über typische Betriebsparameter und eine schematische Zeichnung sind in Tabelle 2-1 bzw. Abbildung 2-2 gegeben. Optional kann hinter der Austrittsblende der Quelle ein Neutralisationsrohr angebracht werden, welches mit Gas gefüllt werden kann und so die austretenden Ionen neutralisiert werden können (s. Kapitel 3.1).

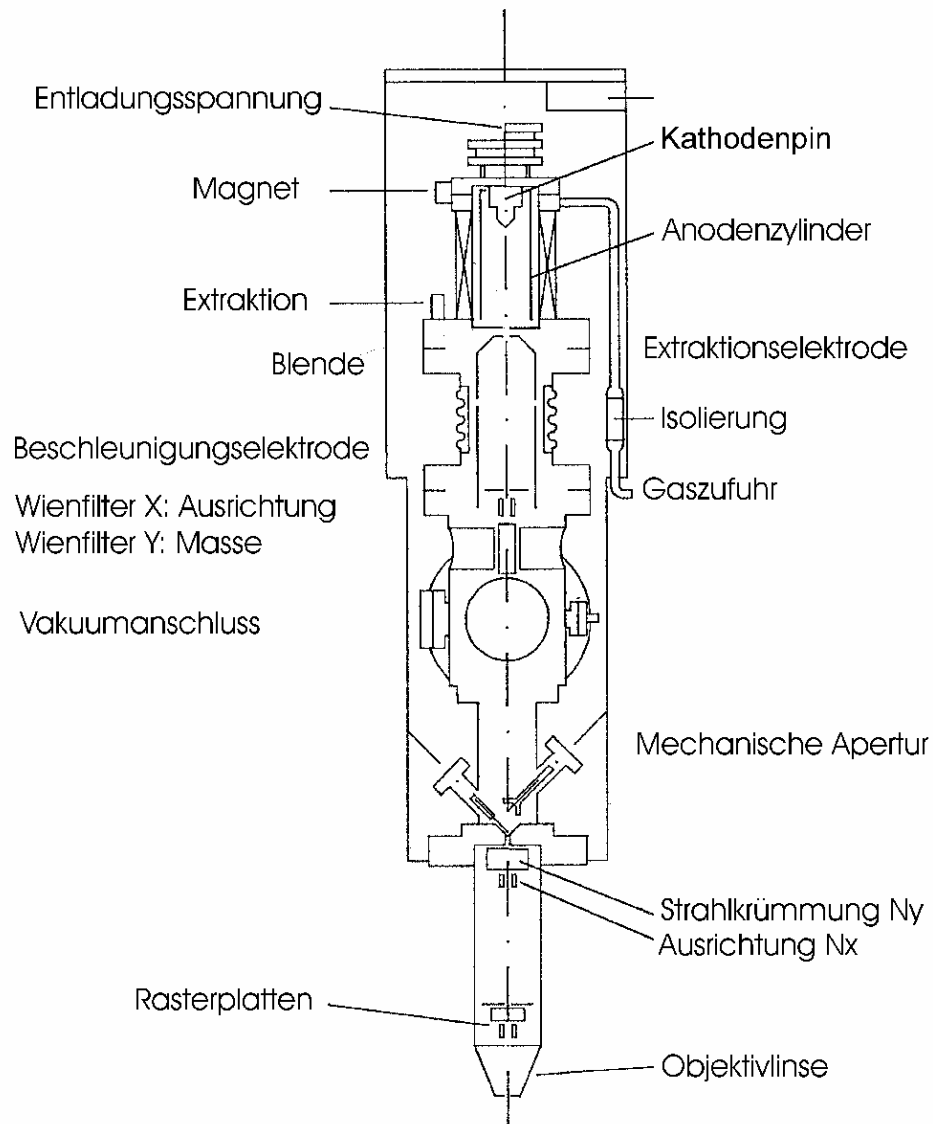


Abbildung 2-2: Querschnitt entlang der Rotationsachse durch die Ionenquelle Atomika WF 421 (aus Bedienungsanleitung).

Tabelle 2-1: Startparameter der Ionenquelle für Primärionenenergien E_P zwischen 1 und 15 keV; U_{ext} : Extraktionsspannung; U_{obj} : Objektivlinsenspannung; X (Flugrichtung), Y : Wienfilterspannungen; N_X, N_Y : Strahljustierung, I : Ionenstrom.

E_P [keV]	U_{ext} [V]	U_{obj} [kV]	X [Skt] ¹	Y [Skt]	N_X [Skt]	N_Y [Skt]	I [nA]
1	40	0,70	0	2,5	2	0,45	0,1
2	47	1,30	0	3,48	6	0,76	0,5
3	139	2,00	1	3,86	-6	0,9	20
4	195	2,70	3	4,28	0	1,12	50
5	261	3,40	-4	4,67	0	1,35	100
6	333	4,03	-3	4,95	0	1,4	150
7	395	4,60	-3	5,3	0	1,5	180
8	462	5,32	-3	5,62	0	1,7	220
9	532	5,95	-3	5,9	0	1,7	240
10	624	6,60	-4	6,3	2	2,29	300
11	666	7,28	-3	6,51	0	2,29	300
12	758	7,90	-4	6,8	1	2,55	350
13	809	8,49	-3	7,02	0	2,82	350
14	883	9,00	-3	7,32	0	3,33	350
15	974	9,55	-4	7,48	0	3,18	410

Plasmaparameter:

Magnetfeld: 2,5 A

stabilisierter Entladungsstrom: 3 mA bei einer Entladungsspannung von etwa 500 V

¹ $X_{max/min}, Y_{max/min}, N_{X,max/min}, N_{Y,max/min} = \pm 10 \text{ Skt} = \pm 145 \text{ V}$

2.1.1 Ionenstrahlprofil

Der Ionenstrahl hat einen kreisförmigen Querschnitt, der als Ellipse auf der Probenoberfläche erscheint, weil diese und der Teilchenstrahl einen Winkel von 45° einschließen (Abbildung 2-3).

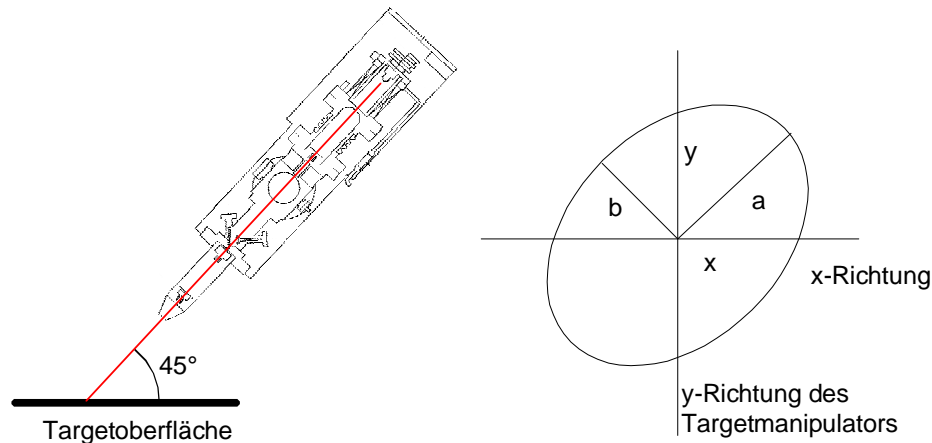


Abbildung 2-3: Position der Ionenquelle relative zur Probenoberfläche und daraus resultierender Beschussfleck auf der Oberfläche der Probe (rechts: Sicht senkrecht auf die Probenoberfläche).

Um die (asymmetrische) Halbwertsbreite des Ionenstrahls zu bestimmen gibt es mehrere Möglichkeiten:

Eine besteht darin, den Ionenstrahl über ein Faradaycup zu fahren und den Strom zu messen. Dann erhält man das gesuchte Strahlprofil direkt, dies geht jedoch nur dann, wenn der Ionenstrahl groß oder vergleichbar gegenüber den Abmessungen des Cuplochs ist.

Eine andere Möglichkeit ist, dass die Probe in x - und y - Richtung des Probenmanipulators so verschoben wird, dass der Ionenstrahl über eine Kante des metallischen Manipulators läuft. Der Ionenstrom wird in Abhängigkeit der Position der Probe gemessen. Trifft der Strahl den Manipulator komplett so wird der volle Strom gemessen. Dieser geht dann beim Überfahren der Kante bis auf Null zurück, wenn der Ionenstrahl komplett am Manipulator vorbeigeht. Aus der Ableitung dieser Kurve ergibt sich dann das gesuchte Strahlprofil. Für die großen Halbachsen a und b der Ellipse gilt:

$$a = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} \cdot y \text{ und } b = \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot y \quad (2.1)$$

Für die Ellipsenfläche $A = \pi \cdot a \cdot b$ folgt:

$$A = \frac{3}{8 \cdot \sqrt{2}} \cdot \pi \cdot y^2 \quad (2.2)$$

Beim Bewegen des Ionenstrahls über die Kante des Manipulators wird als Signal der integrale Anteil der Verteilung als Ionenstrom gemessen:

$$I(D) = \int_0^{\infty} dy A_y \cdot \exp\left(-\frac{(y+D)^2}{2 \cdot \sigma_y^2}\right) \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dx A_x \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{2 \cdot \sigma_x^2}\right) \quad (2.3)$$

Dabei sind $A_{x,y}$ die jeweiligen Amplituden in x - bzw. y - Richtung, $\sigma_{x,y}$ die entsprechenden Halbwertsbreiten und D ist der Abstand des Strahlmaximums (in y -Richtung) von der Probenkante. Differenziert man nun $I(D)$ nach D , so kann ausgenutzt werden, dass die Integration bzgl. y und die Differentiation bzgl. D vertauscht werden können:

$$\begin{aligned} \frac{dI(D)}{dD} &= \int_{-\infty}^{\infty} dx A_x \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{2 \cdot \sigma_x^2}\right) \int_0^{\infty} dy \frac{d}{dD} \left\{ A_y \cdot \exp\left(-\frac{(y+D)^2}{2 \cdot \sigma_y^2}\right) \right\} \\ &= \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} dx A_x \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{2 \cdot \sigma_x^2}\right) \right\} \cdot A_y \cdot \exp\left(-\frac{D^2}{2 \cdot \sigma_y^2}\right) \end{aligned} \quad (2.4)$$

Der Faktor in der geschweiften Klammer hängt nicht von D ab. So erhält man letztendlich:

$$\frac{dI(D)}{dD} \propto \exp\left(-\frac{D^2}{2 \cdot \sigma_y^2}\right) \quad (2.5)$$

Aus der Ableitung des gemessenen Ionenstroms in Abhängigkeit vom Abstand D zur Kante erhält man also ein Gaußprofil mit derselben Halbwertsbreite σ_y .

Das Ionenstrahlprofil auf der Probe hängt stark vom Arbeitsabstand der Ionenquelle von der Probenoberfläche ab. Standardmäßig beträgt dieser 8 cm. Ist an die Quelle zusätzlich die Neutralisationseinheit angebracht (s. Kapitel 3.1), so vergrößert sich der Arbeitsabstand auf 15 cm. Das Ergebnis zweier Messungen des Strahlprofils ist exemplarisch für die beiden verschiedenen Arbeitsabstände für 10 keV Ar^+ - Ionen in Abbildung 2-4 dargestellt.

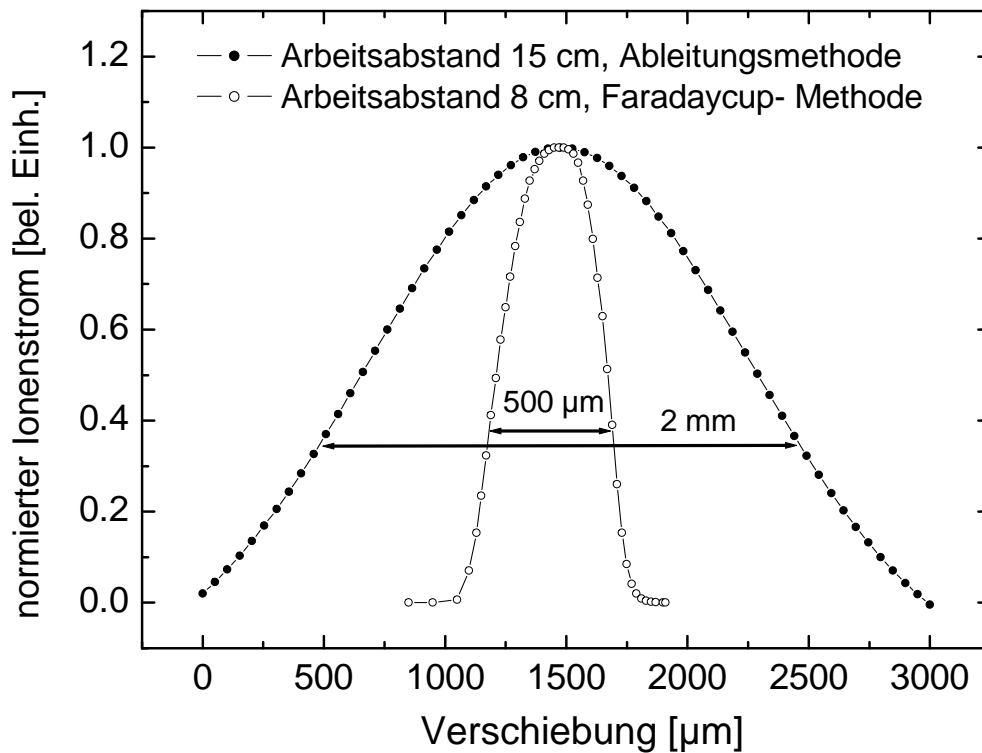


Abbildung 2-4: Strahlprofile mit eingeschalteter Objektivlinsenspannung für einen 10 keV Ar^+ -Ionenstrahl auf der Probenoberfläche für zwei verschiedene Arbeitsabstände.

Die Objektivlinsenspannung beträgt in beiden Fällen 6,60 kV. Für den Standard-Arbeitsabstand von 8 cm ergibt sich eine Halbwertsbreite von $y \approx 500 \mu\text{m}$, für den vergrößerten Abstand von 15 cm ist die Halbwertsbreite $y \approx 2 \text{ mm}$. In Tabelle 2-2 sind diese und einige andere Ionenstrahlprofile auf der Probenoberfläche aufgelistet.

Tabelle 2-2: Ionenstrahlprofile (in mm^2) auf der Probe für verschiedene Energien und Arbeitsabstände.

Projektil	E_p [keV]	Arbeitsabstand 8 cm		Arbeitsabstand 15 cm	
		defok.	fokussiert	defok.	fokussiert
Ar^+	10	2,15	0,04-0,6	6	1,7-3,3
Ar^+	5	1,29	0,028		
Ar^+	2		0,02		
Ar^0	10			4	4
Xe^+	15	0,9	0,003-0,01		

Das Ionenstrahlprofil kann durch Ändern der Objektivlinsenspannung variiert werden. Die Objektivlinsenspannung skaliert mit der Primärionenenergie, sie ist variabel zwischen 60% und 80% der Primärenergie. Zur Untersuchung dieser Möglichkeit sind die Strahlprofile für wiederum 10 keV Ar^+ -Ionen beim Standardarbeitsabstand von 8 cm gemessen worden. Nun jedoch nicht mit einer der oben genannten Methoden, sondern mit einer dritten, die sich den Effekt der Zerstäubung zu Nutze macht: ein vorher mit einer etwa 10 nm dicken Silberschicht bedampftes Glassubstrat wird in die Analysenkammer eingeschleust. Der Ionenstrahl wird nun bei verschiedenen Objektivlinsenspannungen auf dieses Substrat gerichtet und trägt am Auftreffpunkt entsprechend der Größe des Ionenstrahlprofils Silber von der Oberfläche ab. So wird nach einigen Sekunden ein optischer Kontrast sichtbar, der die Dimensionen des Ionenstrahls wiedergibt. Diese Krater können anschließend mit dem Lichtmikroskop vermessen und die Fläche gegen die Objektivlinsenspannung aufgetragen werden (Abbildung 2-5).

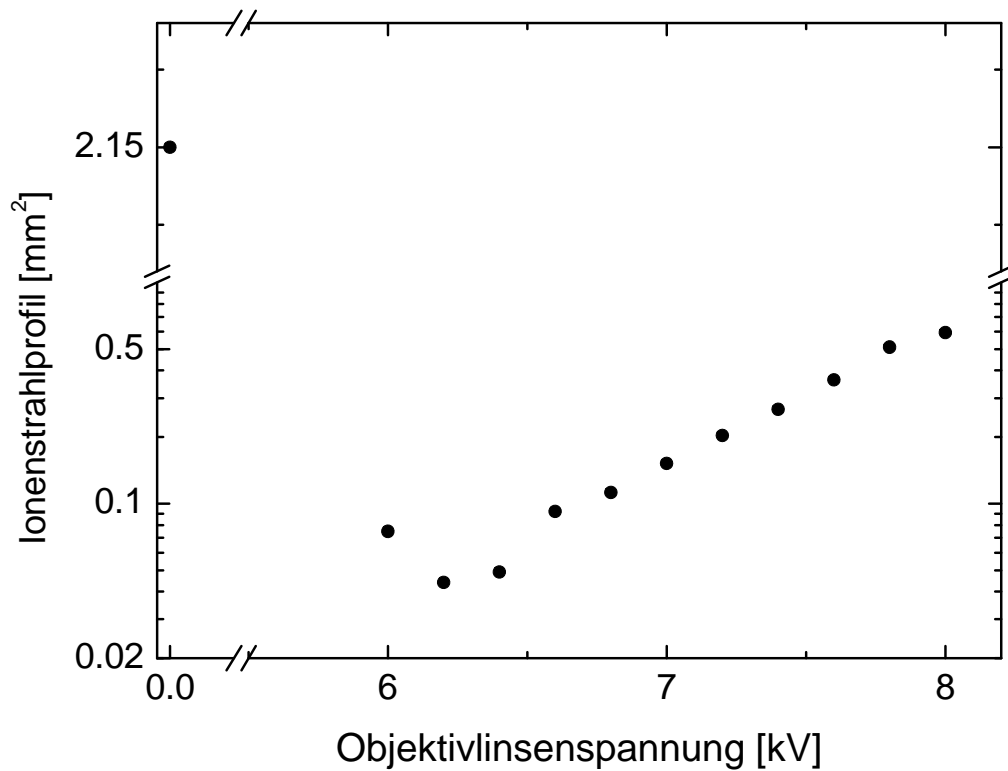


Abbildung 2-5: Variation des Strahlprofils mit der Objektivlinsenspannung für 10 keV Ar^+ -Ionen, gemessen im Standardarbeitsabstand von 8 cm.

Bei ausgeschalteter Objektivlinse hat der Ionenstrahl auf der Probe eine Fläche von $2,15 \text{ mm}^2$. Beim Einschalten der Linse verkleinert sich die Fläche auf unter $0,05 \text{ mm}^2$ und steigt dann stetig auf knapp $0,5 \text{ mm}^2$ an. Bei verlängertem Arbeitsabstand hat die Objektivlinse kaum einen Einfluss auf die Größe des Strahlprofils, die Fläche hat immer eine Größe von etwa $2\text{-}4 \text{ mm}^2$. Der begrenzen-
 zende Faktor für die Ausdehnungen des Strahls scheint demnach das Neutralisationsrohr zu sein, das sich bis 8 cm hinter die Austrittsöffnung der Quelle erstreckt und somit eine räumliche Grenze für die Ausdehnung des Strahls darstellt.

In den Experimenten an den MIM- Kontakten ist es von Vorteil, dass das Ionenstrahlprofil möglichst groß ist, da dann die Ionenstromdichte klein wird und pro Fläche weniger Material von der Deckelektrode durch Zerstäubung entfernt wird. Das verlängert die Messzeit und erlaubt viele Mittelungen über eine bestimmte Messung zu machen, so dass die Statistik der Ergebnisse verbessert wird.

Das Ionenstrahlprofil lässt sich relativ einfach über Strommessungen ermitteln, schwieriger ist es dagegen das Profil eines neutralisierten Strahls zu bestimmen. In Abbildung 2-6 ist ein optischer Versuch gezeigt, um das Strahlprofil sichtbar zu machen.

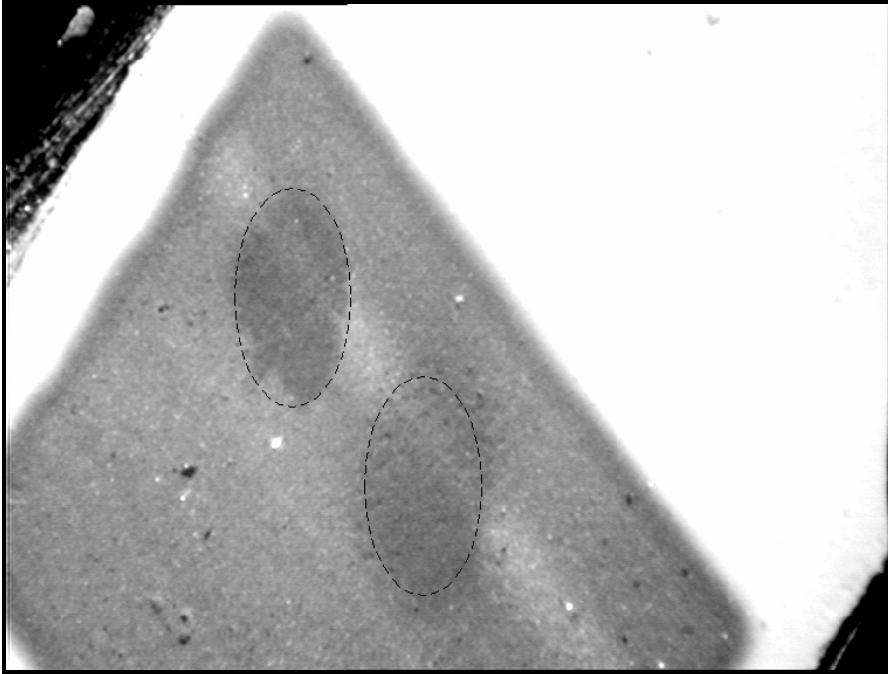


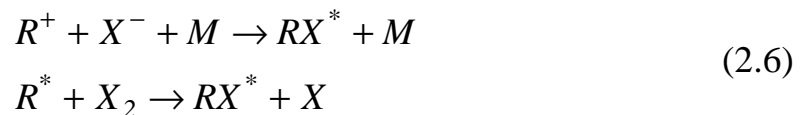
Abbildung 2-6: Ionenstrahlprofil (oben) und Neutralteilchenstrahlprofil für 10 keV Ar, wie es sich auf einer 20 nm dünnen Silberschicht durch den Zerstäubungsprozess zeigt. Das Silber wird auf ein Leuchtmittel (Zinksulfid) aufgedampft. Die Aufnahme erfolgt mit einer CCD- Kamera unter 45°.

Das Ionenstrahlprofil scheint an den Rändern schärfer begrenzt zu sein als das Neutralteilchenstrahlprofil. Kopiert man das um den Ionenbeschussfleck gezogene Oval und legt es auf den Neutralteilchenbeschussfleck, so wird doch relativ deutlich, dass der Neutralteilchenstrahl eine größere räumliche Ausdehnung hat als der Ionenstrahl. Die $1/e$ - Halbwertsbreite des Ionenstrahls ist mit der Ableitungsmethode zu $1,2 \times 2,2 \text{ mm}^2$ bestimmt worden. Das Ionenstrahlprofil ist ohne Neutralisationsgas gemessen, das Neutralteilchenstrahlprofil bei einem Neutralisationsgasdruck von $1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ (s. Kapitel 3.1). Die Strahlverbreiterung ist demnach auf die Streuung der Teilchen zurückzuführen, wenn im Rezipienten ein erhöhter Gasdruck herrscht.

2.2 Excimer- Laser

Die Messung der von der Oberfläche zerstäubten Neutralteilchen erfordert eine Nachionisation dieser Teilchen, um sie massenspektrometrisch analysieren zu können. Zur Nachionisation können verschiedene Techniken eingesetzt werden. Anfangs wurde sie mit Hilfe von Elektronenstoßtechniken realisiert [48-50]. Allerdings ist die damit erreichbare Nachionisationseffizienz gering, da die maximal erreichbare Dichte der Elektronen durch die Coulomb-Abstoßung begrenzt ist. Mit dem Aufkommen leistungsstarker Laser wurde die Laser- SNMS Technik entwickelt, bei der ein Laserstrahl die Sekundärneutralteilchen ionisiert [51-56]. Der Vorteil dieser Methode ist die sehr hohe Ionisationseffizienz, wodurch das zerstäubte Material sehr effizient untersucht werden kann. Die nützliche Ausbeute („useful yield“) Y_u bezeichnet den Bruchteil der neutralen Teilchen, die als nachionisierte Teilchen schließlich detektiert werden. Während die nützliche Ausbeute bei der Elektronenstoßtechnik 10^{-9} - 10^{-7} beträgt, kann er bei der Laser- SNMS Methode höher als 10^{-3} sein [57].

In diesen Experimenten wird ein Excimer- Laser vom Typ LPX 120i der Firma Lambda Physik genutzt. Excimer- Laser sind gepulste Gaslaser, die je nach Gasfüllung bei verschiedenen Wellenlängen im ultravioletten Spektralbereich Licht emittieren können. Der Begriff Excimer leitet sich von „excited dimer“ ab. Excimere sind zweiatomige Moleküle, die nur im angeregten Zustand existieren können, da der Grundzustand kein Potentialminimum aufweist und daher nicht stabil ist. Allein die Existenz von Excimeren ist somit gleichbedeutend mit einer für den Laserbetrieb notwendigen Besetzungsinversion. Diese Moleküle bestehen aus einem Edelgas- und einem Halogenatom, die ionisch gebunden sind und elektronisch angeregt werden. Diese elektronische Anregung erfolgt in einer gepulsten Hochspannungsentladung. Sie werden durch folgende Reaktion gebildet:



R bezeichnet das Edelgasatom, X das Halogenatom und M einen (inerten) Stoßpartner, der die bei dem Stoß von R und X freiwerdende Energie abführt und so dafür sorgt, dass die gebildeten Moleküle nicht wieder sofort zerfallen.

Der eigentliche Laserübergang ist



Hat dieser stattgefunden, können Edelgas und Halogen erneut Excimere bilden. Der LPX 120i ist optimiert auf ArF - Betrieb, folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Einstellungen des Lasers.

Tabelle 2-3: Betriebsparameter des Excimer Lasers Lambda LPX 120i.

Gasfüllung	<i>130 mbar Halogen (5% F_2 in Helium), 250 mbar Argon, 2620 mbar Neon</i>
Excimer	<i>ArF^*</i>
Wellenlänge	<i>193 nm</i>
Photonenenergie	<i>6,4 eV</i>
Pulsdauer	<i>$\cong 25$ ns</i>
Pulsenergie	<i>max. 200 mJ</i>
Repetitionsrate	<i>10 Hz</i>
Entladungsspannung	<i>24 kV</i>

Um mit der SNMS- Methode quantitativ im Sinne von Ionisierungswahrscheinlichkeiten zu arbeiten, muss der Laserstrahl das sensitive Volumen des Flugzeit- Massenspektrometers (Kapitel 2.3) möglichst gleichmäßig ausleuchten. Dann werden im Sättigungsfall alle Sekundär- Neutralteilchen, die von der Oberfläche emittiert werden und sich im sensitiven Volumen befinden, nachionisiert. Das sensitive Volumen dieses Flugzeitmassenspektrometers beträgt etwa *1,2 mm* in horizontaler und *1,6 mm* in vertikaler Richtung [58].

Aufgrund der Geometrie des Laserresonators ist das Strahlprofil rechteckig. Eine rechteckige Blende (*2,5 cm x 1 cm*) im Strahlengang begrenzt das Strahlprofil und schirmt Streulicht ab. Daher sind auch die Divergenz und die Fokussierungseigenschaften in horizontaler und vertikaler Richtung verschieden. Der Laserstrahl wird durch eine Linse in die Analysekammer eingestrahlt. Die Vermessung des Strahlprofils geschieht mit Hilfe einer kleinen verschiebbaren Lochblende („pinhole“) und einer Photodiode [59]. Das Strahlprofil ist abhängig von der Linsenposition und variiert zwischen *0,5* und *2 mm* in horizontaler Richtung und *0,1* und *0,6 mm* in vertikaler Richtung bei einer Än-

derung des Abstandes der Linsenfokusposition vom sensitiven Volumen des Massenspektrometers von 0 auf 20 mm.

2.3 Flugzeitmassenspektrometer

Das Prinzip eines Flugzeitmassenspektrometers als massenselektierendes Instrument beruht auf der Tatsache, dass Teilchen gleicher kinetischer Energie aber unterschiedlicher Masse zum Durchfliegen einer bestimmten Flugstrecke unterschiedliche Zeiten benötigen. In der einfachsten Anordnung [60] ist die Flugstrecke linear und die Detektion monoenergetischer Teilchen am Ende der Flugstrecke L liefert als Funktion der Flugzeit ein komplettes Spektrum aller im Strahl befindlicher Teilchen. Die Flugzeit für die Teilchen der Masse m ergibt sich aufgrund der Beziehung $E_{kin} = 1/2 \cdot m \cdot v^2$ und $v = L/t$ zu

$$t = \sqrt{\frac{L^2}{2 \cdot E}} m \propto \sqrt{m} \quad (2.8)$$

Wesentliche Vorteile dieser Art der Massenseparation sind zum einen, dass ein komplettes Spektrum als Folge eines einzigen Ionisationsereignisses aufgenommen werden kann und zum anderen, dass im Prinzip beliebig hohe Massen nachgewiesen werden können. Der Nachteil eines so einfachen linearen Aufbaus ist allerdings das schlechte zeitliche Auflösungsvermögen, welches definiert ist als

$$R_t = \frac{t_{ges}}{\Delta t} \quad (2.9)$$

t_{ges} bezeichnet die Gesamtflugzeit der Ionen und Δt ist die zeitliche Breite eines Ionenpaketes beim Auftreffen auf den Detektor. Die zeitliche Breite des Ionenpaketes kommt daher, dass die zerstäubten Teilchen eine anfängliche Energieverteilung besitzen und, im Falle nachionisierter Neutralteilchen, dass der ionisierende Laserstrahl eine räumliche Ausdehnung in Richtung senkrecht zur Probenoberfläche hat und auch eine gewisse Pulslänge (hier etwa 25 ns) hat. Es ist also nötig, die Teilchen bezüglich ihrer kinetischen Energie zusätzlich zu fokussieren, aber weiterhin bezüglich ihrer Masse zu trennen.

Zu diesem Zweck entwickelten Karataev et al. [61] 1972 einen elektrostatischen Ionenreflektor, der von Mamyrin et al. [62] 1973 verfeinert wurde.

Ein schematischer Aufbau des hier verwendeten Flugzeitmassenspektrometers ist in Abbildung 2-7 gezeigt.

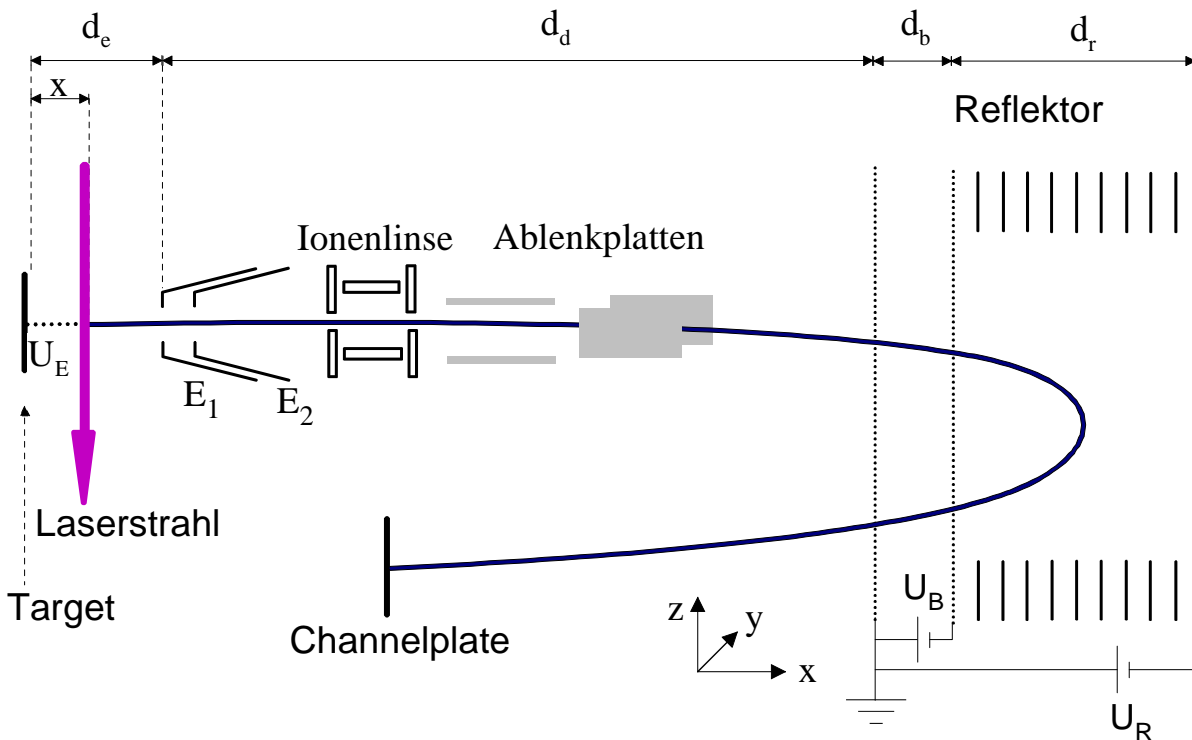


Abbildung 2-7: Darstellung des Flugzeitmassenspektrometers in der Ausführung eines zweistufigen Ionenreflektors; Extraktionsstrecke $d_e=10$ mm, Driftstrecke $d_d=700$ mm, Bremsstrecke $d_b=12,75$ mm, Reflektionsstrecke $d_r=102$ mm.

Ein Ionenpuls trifft auf die geerdete Probe und löst dort Sekundärteilchen aus. Die Neutralteilchen werden nachionisiert, danach wird eine positive Extraktionsspannung an die Probe gelegt. Die Sekundärionen und nachionisierten Sekundärneutralteilchen starten von der Position x über der Probe zu einem bestimmten Zeitpunkt t_0 mit der Energie E_0 . Durch die zwischen Probe und geerdeter Extraktionselektrode (E_1) angelegte Extraktionsspannung von bis zu 2 kV werden die Ionen in Richtung Massenspektrometer beschleunigt. E_2 ist ebenfalls auf Erdpotential. Die Ionen durchfliegen darauf einen feldfreien Raum der Länge d_d , in dem sich zur Optimierung der Flugbahn eine elektrostatische Ionenlinse und zwei Ablenkplattenpaare befinden. Danach treten sie in das Bremsfeld mit der Spannung U_B ein und kehren schließlich im Reflexionsfeld durch die Spannung U_R ihre Flugrichtung um. Beim nochmaligen Durchlaufen des Reflexions- und Bremsfeldes werden die Ionen wieder auf ihre ursprüngliche Driftgeschwindigkeit beschleunigt und schließlich am Detektor (Microchannelplate in Chevron Anordnung) detektiert.

Eine detaillierte Beschreibung des hier verwendeten Flugzeitmassenspektrometers findet sich z. B. in [59,63].

Als sensitives Volumen des Flugzeitmassenspektrometers wird das Volumen zwischen Probe und Extraktionselektrode bezeichnet, aus dem heraus Ionen das Massenspektrum so durchfliegen, dass sie im Flugzeitspektrum als fokussierter Peak nachgewiesen werden. Parallel zur Probenoberfläche ist dieses Volumen einfach ionenoptisch durch die kreisrunde Öffnung der Extraktionselektrode E_1 begrenzt. Aus Messungen mit einem fein fokussierten Laserstrahl, welcher parallel bzw. senkrecht zur Probenoberfläche bewegt wird, ist bekannt, dass sich das SNMS-Signal verkleinert, je weiter sich der Laserstrahl vom Zentrum der Öffnung der Extraktionselektrode entfernt. Innerhalb von $0,8\text{ mm}$ halbiert sich danach das Signal [64]. Senkrecht zur Probenoberfläche ist es durch die Eigenschaften des Flugzeit-Massenspektrometers bestimmt. Zunächst können alle Ionen, die unterhalb der Öffnung der Extraktionselektrode (also auf der Extraktionsstrecke) erzeugt werden, den Detektor erreichen. Die durch die Einstellung der Brems- und Reflektorpotentiale bestimmten Flugzeitfokussierungseigenschaften sorgen jedoch dafür, dass nur Ionen aus einem räumlich begrenzten Gebiet um die Position optimaler Zeitfokussierung in einem scharfen Peak im Flugzeitspektrum nachgewiesen werden. Das soll anhand von Abbildung 2-8 verdeutlicht werden, die eine Simulation der Flugzeiten mit einem Origin²-Skript zeigt.

Die Flugzeiten auf den einzelnen Strecken (Extraktions-, Drift-, Brems- und Reflektionsstrecke) als Funktion der Potentiale (U_E , U_B und U_R) können ausgerechnet werden [59]. Aus der Summe der Einzelflugzeiten kann dann als Funktion des Startortes über der Probe die Gesamtflugzeit der zerstäubten Teilchen berechnet werden, bis sie auf den Detektor treffen. Teilchen, die in einem Bereich um 1 mm oberhalb der Probenoberfläche starten, haben sehr ähnliche Flugzeiten. Damit ist die Flugzeit in einem gewissen Bereich nahezu unabhängig von der Startposition. Man spricht dann von Flugzeitfokussierung 1. Ordnung, die Ableitung der Flugzeit nach der Startposition ist dort Null. Die für diese Fokussierungseigenschaften notwendigen Spannungen am Flugzeit-Massenspektrometer sind über der Abbildung angegeben. Den ionisierenden Laserstrahl wird man nun so justieren, dass das Strahlmaximum 1 mm über der Probenoberfläche verläuft.

² Origin ist eine wissenschaftliche Graph- und Analysesoftware. Version 6.1, © Originlab Corporation, <http://www.originlab.com>

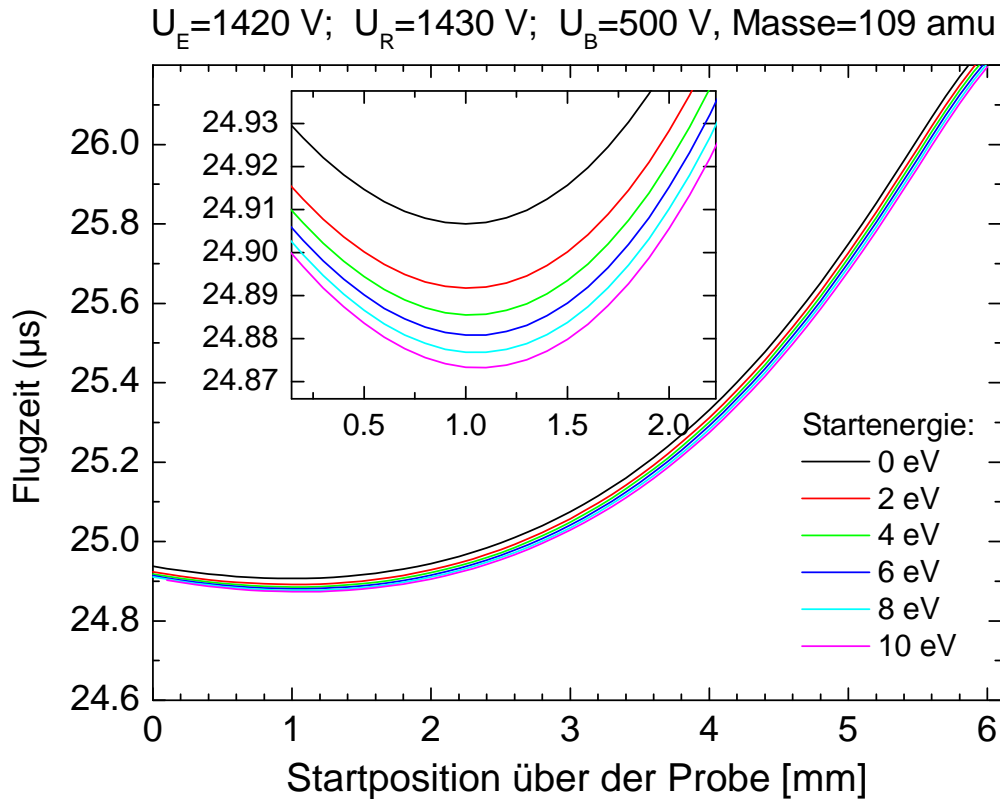


Abbildung 2-8: Simuliertes Flugzeitspektrum für das Silberisotop mit der Masse 109 amu als Funktion des Startortes über der Probe für verschiedene Startenergien. Die Ausschnittsvergrößerung zeigt das Minimum in der Flugzeit.

Das gesamte Experiment wird gepulst betrieben. Der zeitliche Ablauf der Aufnahme eines Massenspektrums wird von einem digitalen Puls- und Verzögerungs- Generator (Stanford Research Systems, DG535) gesteuert. Am Beginn jedes Messzyklus (Messfrequenz 10 Hz) steht der gepulste Beschuss der Oberfläche mit den Projektilen. Die Beschusspulslänge wird dabei so gewählt, dass sich im sensitiven Volumen Teilchen aller Geschwindigkeiten bzw. Energien befinden. Als sinnvoll erweist sich eine Pulslänge von 5 μs , eine weitere Verlängerung des Pulses führt zu keiner Erhöhung des Signals zerstäubter Teilchen. Nach einer einstellbaren Verzögerungszeit t erfolgt der Laserpuls, der die zerstäubten Sekundärneutralteilchen ionisiert. Die Zeit t ist dabei so gewählt, dass der Laserpuls etwa 200 ns nach Ende des Ionenpulses beginnt. Weitere 70 ns später wird die Probe mit Hilfe eines schnellen Behlke Schalters auf Hochspannung gelegt. Die Probe wird erst nach dem Laserpuls hochgeschaltet, da sonst die Sekundärionen schon früher beschleunigt werden würden als die Sekundärneutralteilchen. Das bedeutet die Sekundärionen würden früher am Detektor registriert als die Sekundärneutralteilchen. Den Zeitnullpunkt einer Messung legt der Beginn des Extraktionspulses fest. Einen Überblick über den zeitlichen Ablauf des Experimentes gibt Abbildung 2-9. Der Ionenpuls auf der Probe wird indirekt bestimmt, indem die durch den Ionenbeschuss ausgelösten Elektronen am linearen Detektor (oberes MCP in Abbildung 2-1) nachgewiesen werden. Das

registrierte Signal muss dann noch mit der Flugzeit der Elektronen von der Probe zum Detektor korrigiert werden. Der Laserpuls wird einfach mit einer Photodiode aufgenommen. Der Extraktionspuls wird über einen Hochspannungstastkopf ausgekoppelt.

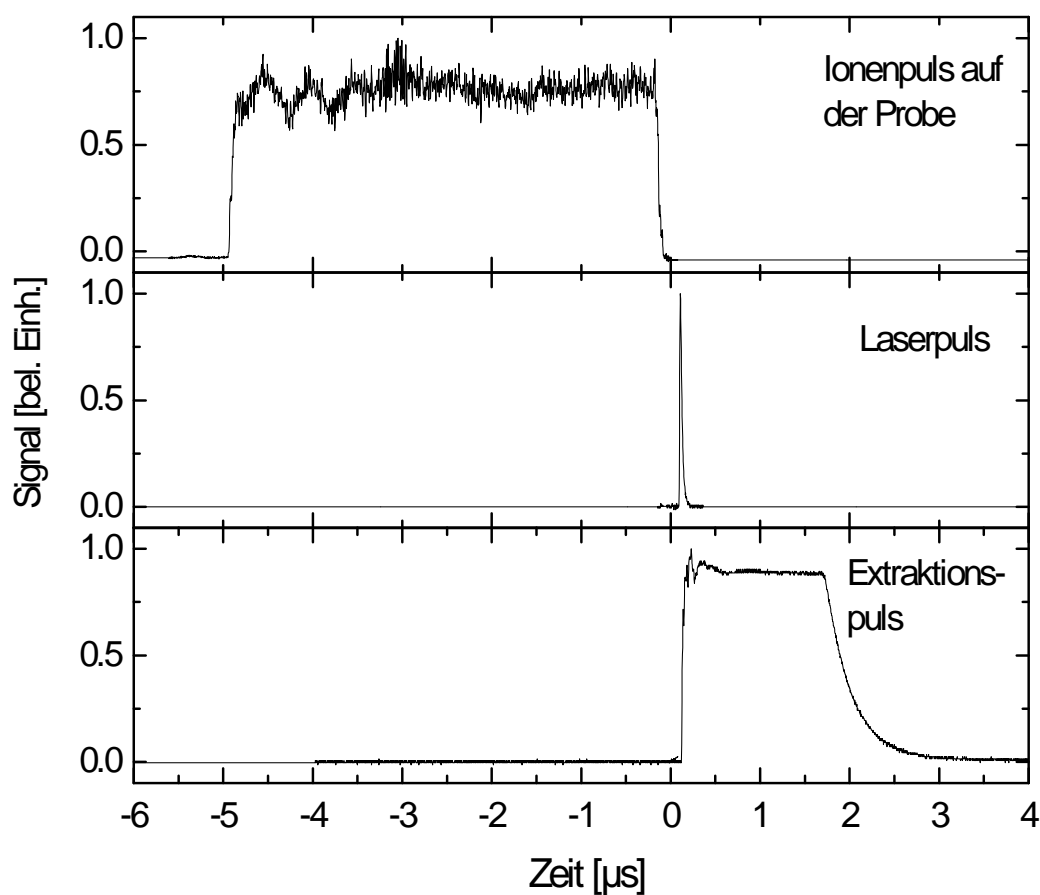


Abbildung 2-9: Zeitlicher Ablauf des Experiments zur Bestimmung der von der Oberfläche zerstäubten Neutralteilchen (SNMS).

2.4 Potentiostat

Ein Potentiostat wird üblicherweise in der Elektrochemie zur Festlegung der elektrostatischen Potentiale von Elektroden benutzt, die sich in einer elektrochemischen Zelle befinden. Die häufigste verwendete Anordnung ist die Drei- Elektroden Anordnung, bestehend aus Arbeitselektrode („working electrode“, *WE*), Gegenelektrode („counter electrode“, *CE*) und Referenzelektrode („reference electrode“, *RE*).

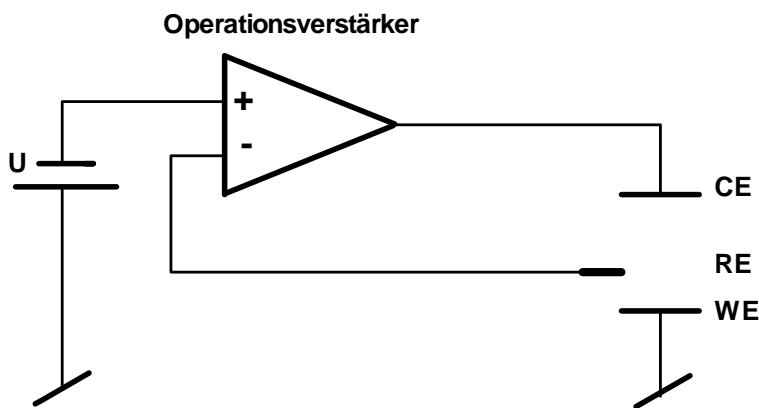


Abbildung 2-10: Vereinfachte Darstellung einer Drei- Elektrodenbeschaltung.

Der Potentiostat ist ein Regelgerät, das die Arbeitselektrode auf ein konstantes Potential gegenüber der Referenzelektrode einstellt. Die Regelung dieses Potentials ist unabhängig vom Zellstrom, der zwischen *WE* und *CE* fließt. Das Herzstück eines Potentiostaten ist ein Operationsverstärker. Ein Operationsverstärker ist immer bestrebt, eine Potentialdifferenz zwischen seinen beiden Eingängen auszugleichen. Der Potentiostat ist so beschaltet, dass er den nötigen Strom am Ausgang liefert, um diese Potentialdifferenz am Eingang auszugleichen. Ist eine elektrochemische Zelle angeschlossen, so dass die Gegenelektrode am Ausgang, die Arbeitselektrode auf einem definierten Potential (z. B. GND), die Referenzelektrode am invertierenden Eingang und am nicht- invertierenden Eingang eine Sollspannung anliegt, so hält der Potentiostat diese Spannung zwischen Referenz- und Arbeitselektrode konstant, unabhängig vom Strom, der zwischen den Elektroden fließt. Der Potentiostat schickt also einen Strom zwischen Gegen- und Arbeitselektrode, der die Potentialdifferenz zwischen den beiden Eingängen ausgleicht.

Der invertierende Eingang ist extrem hochohmig, so dass die Referenzelektrode stromlos ist. Zwischen Referenz- und Arbeitselektrode liegt eine definierte Potentialdifferenz. Das Potential und der Strom der Gegenelektrode werden dem-

entsprechend nachgeregelt. Es liegt also in dieser Anordnung kein definiertes festes Potential an der Gegenelektrode. Wohl aber, wenn Gegen- und Referenzelektrode miteinander verbunden werden, wie es in diesen Experimenten der Fall ist. Dann ist der Potentiostat eine Präzisionsspannungsquelle. Das mit Hilfe der Sollspannungsquelle eingestellte Potential wird dann direkt an der Gegenelektrode geregelt, d.h. die Gegenelektrodenspannung wird konstant gesteuert. So wird der Potentiostat in den hier beschriebenen Experimenten betrieben, d. h. die Gegenelektrode wird auf ein konstantes, definiertes Potential gegenüber der Arbeitselektrode eingestellt. Dieses Potential entspricht dann der Tunnelspannung zwischen Aluminium (der Arbeitselektrode) und Silber (der Gegenelektrode). Die Arbeitselektrode liegt immer auf Erdpotential (GND).

2.5 Stromverstärker

Die prinzipielle Problematik der Experimente an den MIM- Kontakten ist die Zerstäubung von Teilchen aus der Oberfläche durch den Teilchenbeschuss. Das heißt die Deckelektrode des MIM- Kontakts und damit der gesamte MIM-Kontakt werden durch die Messung selbst zerstört. Daher ist es wichtig, die Primärteilchenfluenz f_p (Zahl der Teilchen pro Quadratcentimeter) möglichst gering zu halten. Ideal ist eine statische Messung, in der $f_p < 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ist. Statische Messung bedeutet, dass weniger als 1% der ersten Monolage durch Zerstäubung abgetragen wird (in einer Monolage sind etwa $10^{15} \text{ Teilchen/cm}^2$, bei einer typischen Zerstäubungsausbeute von $Y=10$ werden für den Abtrag von einer ganzen Monolage $10^{14} \text{ Primärteilchen/cm}^2$ benötigt). Als Konsequenz daraus ergeben sich drei Bedingungen für den Teilchenstrahl:

- möglichst geringe Primärteilchenströme
- gepulste Messung mit geringer Pulsdauer
- möglichst defokussierter Primärteilchenstrahl

Zunächst einmal kann der Ionenstrahl nicht beliebig defokussiert werden, denn die Fläche des MIM- Kontakts ist nur wenige Millimeter groß. Wegen der geringen Primärteilchenströme sind die induzierten Tunnelströme im MIM- Kontakt sehr klein, so dass empfindliche Strommessgeräte verwendet werden müssen. Diese müssen wegen der gepulsten Messung auch noch schnell sein. Kommerzielle Strommessgeräte sind entweder sehr empfindlich aber langsam oder schnell aber weniger empfindlich.

Der in diesen Experimenten benutzte Potentiostat der Firma Heka, Modell PG 510, verfügt über einen zweistufigen I/U - Wandler mit einer maximalen

Stromverstärkung von 10^7 . Zusätzlich verfügt er über einen einstellbaren Stromfilter und eine Bandbreitenbegrenzung.

Um noch kleinere Ströme messen zu können, wurden verschiedene Piko- Amperemeter mit einer Verstärkung von $1 \cdot 10^7 - 1 \cdot 10^{10}$ in Eigenbau gefertigt. Sie arbeiten alle nach demselben Prinzip, in Abbildung 2-11 sind die zentralen Elemente der elektronischen Schaltung für den empfindlichsten Verstärker *1E10* gezeigt.

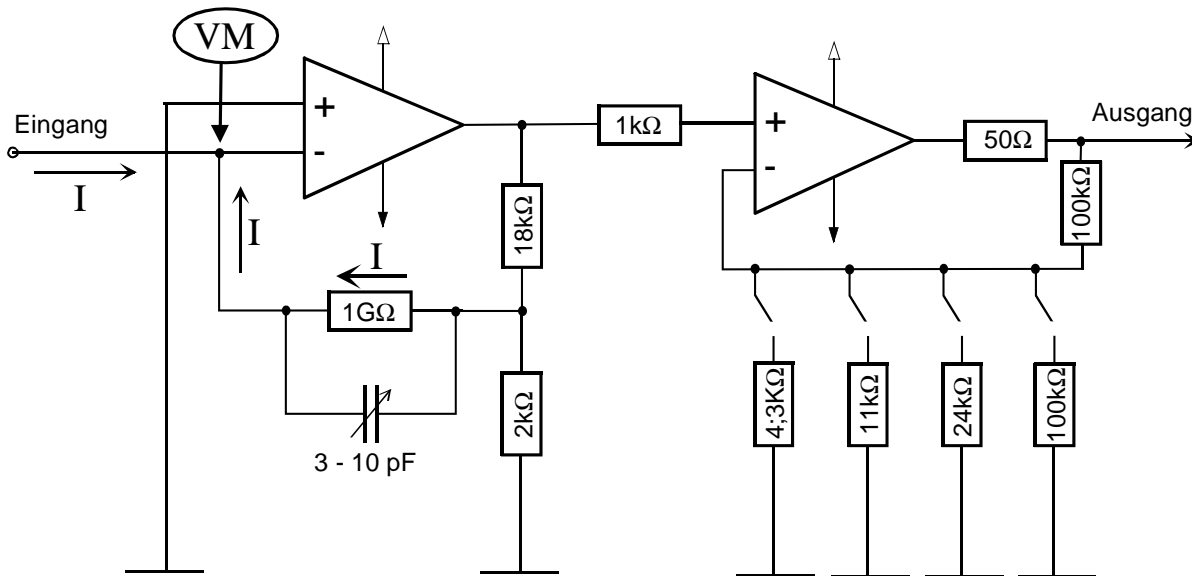


Abbildung 2-11: Die zentralen Bausteine der Schaltung des Stromverstärkers *1E10*.

Der linke Operationsverstärker ist als invertierender Verstärker beschaltet. Der nicht- invertierende Eingang liegt auf einem definierten Potential (GND). Generell gilt, dass sich bei Anlegen einer Eingangsspannung an den invertierenden Eingang die Ausgangsspannung so einstellen wird, dass die virtuelle Masse (VM) des invertierenden Eingangs wieder auf GND liegt. Der Strom auf die virtuelle Masse über den $1G\Omega$ -Widerstand muss genauso groß wie der Eingangsstrom und diesem entgegengesetzt sein. Somit muss sich am Ausgang die Spannung so einstellen, damit der entsprechende Strom durch den $1G\Omega$ -Widerstand getrieben werden kann. Nun wird in den invertierenden Eingang direkt der zu messende Tunnelstrom eingekoppelt. Damit ist der Operationsverstärker ein Strom- Spannungs- Wandler mit einer sehr hohen Verstärkung. Die Verstärkung ergibt sich durch den $1G\Omega$ -Widerstand und den hinter dem Operationsverstärker parallel geschalteten Spannungsteiler, der nochmals einen Faktor 10 liefert ($(18k\Omega + 2k\Omega) / 2k\Omega = 10$). Somit beträgt die Stromverstärkung insgesamt $1 \cdot 10^{10}$ und die resultierende Ausgangsspannung des linken Operationsverstärkers kann noch um bis zu einen Faktor 10 nachträglich verstärkt werden (rechter Teil der Abbildung).

Kommerziell erhältliche Stromverstärker oszillieren in der Regel, sobald ein Signal kapazitiv eingekoppelt wird. Da die MIM's eine besonders hohe Kapazität haben, ist eine Strommessung daran mit diesen Geräten nicht möglich. Die hier gebauten Stromverstärker zeichnen sich durch den parallel zum (Verstärkungs-) Widerstand geschalteten Kondensator aus, der ein Einschwingen des elektronischen Systems verhindert. Der Kondensator ist über einen gewissen Bereich einstellbar und kann bei jedem neuen MIM an die jeweilige Kapazität des MIM's angepasst werden. Das Ausgangssignal wird auf ein Oszilloskop gegeben und der Kondensator so eingestellt, dass die Amplitude der auf dem Signal liegenden Schwingung minimal wird. Der Effekt ist in Abbildung 2-12 simuliert. In diesem Experiment wird ein Spannungssignal eines Funktionsgenerators (Dreiecksspannung, $\pm 10\text{ mV}$ bei 7 Hz) über einen 1 nF Testkondensator in den $1\text{E}10$ - Verstärker eingekoppelt.

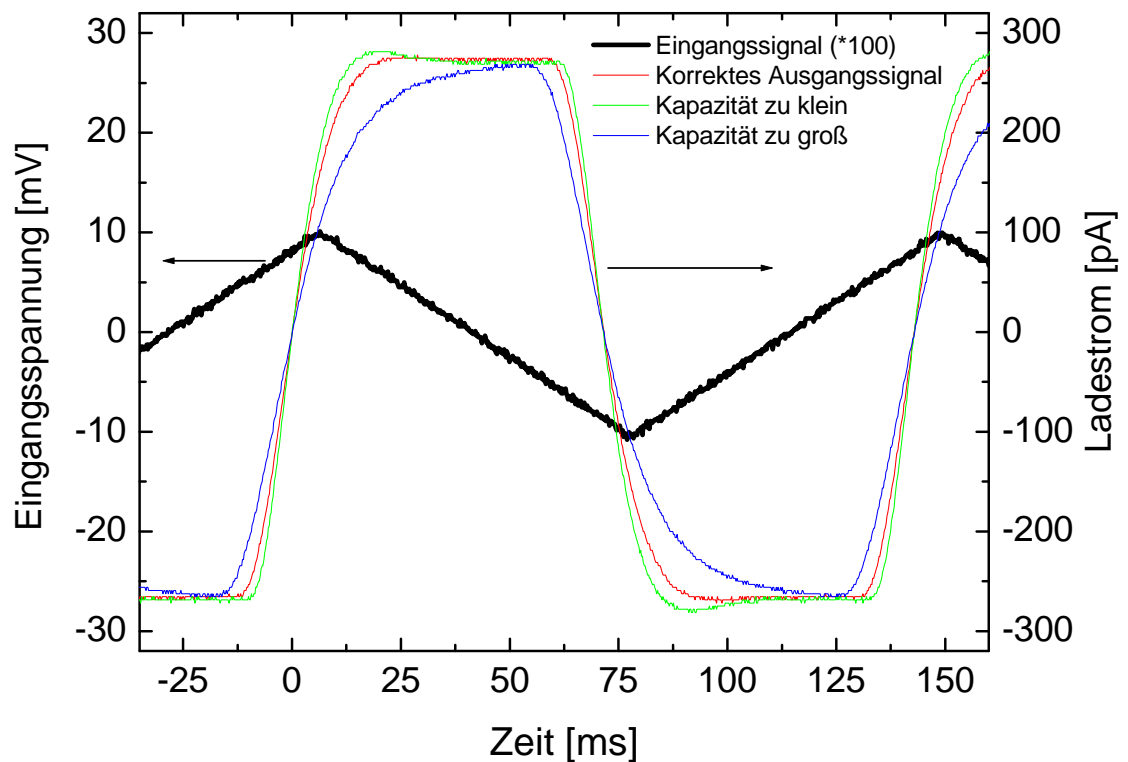


Abbildung 2-12: Ausgangssignal des $1\text{E}10$ - Stromverstärkers bei Einkopplung einer Dreiecksspannung (schwarze Kurve) über einen 1 nF Testkondensator. Die drei Ausgangssignale sind bei verschiedenen Größen der Kapazität des parallel zum Verstärkungswiderstand geschalteten Kondensators aufgenommen.

Alle drei Ausgangssignale sind bereits geglättet, da die einstellbare Kapazität schaltungsbedingt nicht auf Null geregelt werden kann.

Für einen Kondensator ist die Spannung U zwischen den beiden entgegengesetzt geladenen Leiterflächen proportional zur Ladung Q auf den Leitern, die Proportionalitätskonstante bezeichnet man als Kapazität C :

$$Q = C \cdot U \quad (2.10)$$

Die Stromstärke I_C ist die Ladungsmenge Q , die pro Zeiteinheit durch einen zur Stromrichtung senkrechten Querschnitt des stromführenden Leiters fließt:

$$I_C = \frac{dQ}{dt} \quad (2.11)$$

Die Kapazität C ist zeitlich konstant und es ergibt sich aus den Formeln (2.10) und (2.11):

$$\frac{dQ}{dt} = I_C = C \cdot \frac{dU}{dt} \quad (2.12)$$

Die Testkapazität in Abbildung 2-12 wird mit $20 \text{ mV} / 70 \text{ ms} = 0,29 \text{ V/s}$ geladen. Bei einer Kapazität von 1 nF ergibt sich somit rechnerisch ein Strom von 290 pA , der auch in Abbildung 2-12 gemessen wird. Während die Testkapazität mit zeitlich zunehmender Spannung geladen wird, ist der von dem Verstärker ausgegebene kapazitive Ladestrom negativ, mit zeitlich abnehmender Spannung positiv (invertierender Verstärker). Ist die einstellbare Kapazität zu groß, so ist die Anstiegszeit des Signals mit 50 ms relativ hoch und die Kanten sind stark abgerundet. Bei zu kleiner Kapazität sind am Anfang und am Ende des Signals Überschwinger zu erkennen. Die rote Kurve ist optimiert, die Anstiegszeit beträgt hier etwas mehr als 30 ms .

Eine technische Anmerkung zur Messleitung: Es muss sichergestellt sein, dass das Ende der Messleitung mit 50Ω abgeschlossen ist, da das Signal aus den Stromverstärkern über 50Ω ausgekoppelt wird. Bei nicht abgeglicherer Messleitung kommt es zu Reflexionen und das Signal ist übersteuert. Da das Speicheroszilloskop nicht auf 50Ω -Abschluss gestellt werden sollte, wird es auf $1 \text{ M}\Omega$ -Abschluss gestellt und das Signal wird über einen *BUF601* eingekoppelt. Der *BUF601* ist ein mit 50Ω abgeschlossener Hochgeschwindigkeits-Leitungstreiber mit einer Bandbreite von 320 MHz . Er wird standardmäßig als Schutz des Oszilloskopeingangs vorgeschaltet. Bei Anschluss des Potentiostaten über den *BUF601* muss beachtet werden, dass sich das Ausgangssignal wegen des 50Ω -Abschlusses halbiert.

Mit den Stromverstärkern können in Kombination mit einem ebenfalls in Eigenbau gefertigten Dreiecksgenerator dynamische Strom- Spannungskurven des MIM- Kontakts (I/V - Kurven), die im Folgenden als Kennlinien bezeichnet werden, aufgenommen werden. Der Dreiecksgenerator liefert die variable Tun-

nungsspannung, die an die Silber- Elektrode gelegt wird. Dabei sind sowohl die Scangeschwindigkeit zwischen 10 mV/s und 2 V/s als auch die Maximalspannung zwischen 200 mV und 2 V einstellbar. Der 1E7 - Stromverstärker wird an die Aluminiumelektrode des MIM angeschlossen und der Ausgang über einen 50 Hz Tiefpass (anstelle des *BUF601*) an ein Speicheroszilloskop angeschlossen. Die Messung mit dem Potentiostaten erfolgt in üblicher Weise: Arbeitselektrode an Aluminium, Gegen- und Referenzelektrode gemeinsam an Silber. Ausgelesen wird der Potentiostat ebenfalls mit dem Speicheroszilloskop, allerdings ohne Tiefpass. Die vergleichende Messung ist in Abbildung 2-13 dargestellt. Die Scangeschwindigkeiten des Dreiecksgenerators und des Potentiostaten sind etwas unterschiedlich (Potentiostat: 186 mV/s ; 1E7 - Verstärker: 207 mV/s). Der gemessene MIM- Strom ist trotz geringerer Scangeschwindigkeit bei der Messung mit dem Potentiostaten etwas größer, aber im Rahmen der experimentellen Genauigkeit (verschiedene Filter, verschiedene Leitungen) übereinstimmend. Im Signal- Rausch- Verhältnis ist der Potentiostat besser als der 1E7 Stromverstärker.

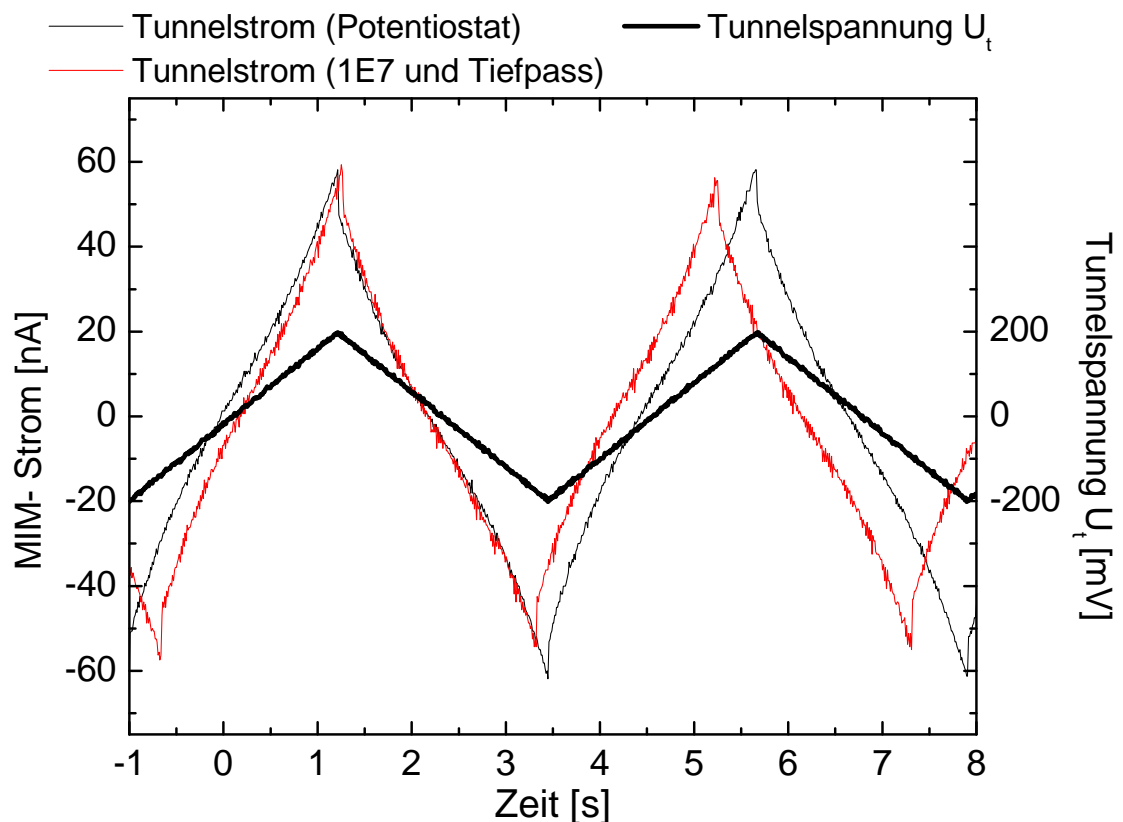


Abbildung 2-13: Stromantwort eines MIM- Kontakts (linke Skala) bei Anlegen einer Dreiecksspannung von -200 bis 200 mV mit einer Scangeschwindigkeit von ca. 200 mV/s (fette Kurve).

Zur weiteren Diskussion dieser Kennlinien ist es zweckmäßig, den MIM- Strom als Funktion der Tunnelspannung aufzutragen.

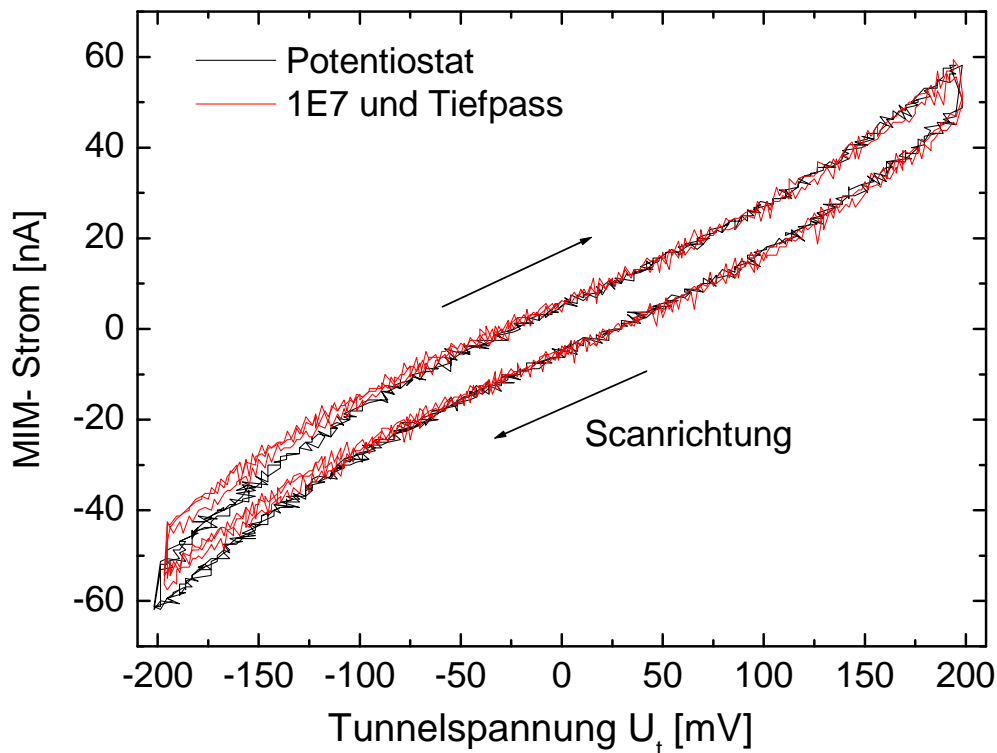


Abbildung 2-14: Kennlinie des MIM- Kontakts aus Abbildung 2-13. Hier ist nun der Tunnelstrom als Funktion der Tunnelspannung aufgetragen, gemessen mit dem Strom-Spannungswandler des Potentiostaten und dem 1E7- Verstärker.

Die Hysterese entsteht durch den kapazitiven Umladestrom I_C des MIM- Kontakts. Die Größe der Hysterese hängt gemäß Formel (2.12) von der Scangeschwindigkeit dU_t/dt ab. Die Öffnung der Hysterese beträgt in diesem Fall $2 \cdot I_C = 10 \text{ nA}$. Dieser kapazitive Umladestrom fließt nur bei einer zeitlichen Änderung der Spannung. Um den kapazitiven Anteil aus der Darstellung zu entfernen, kann z. B. nur der obere Ast der Kurve genommen werden³, von dem der Umladestrom von in diesem Fall 5 nA abgezogen wird. Der dann übrig bleibende Anteil ist im eigentlichen Sinne der Tunnelstrom I_t durch den MIM- Kontakt, der in diesem Fall von MIM_1 relativ groß und daher gut zu messen ist. Weitere Kennlinien werden im Kapitel über die MIM- Kontakte (Kapitel 5.3) diskutiert.

³ Hier muss u. U. beachtet werden, dass das Signal an den plötzlichen Umkehrpunkten der Tunnelspannung je nach verwendetem Filter beeinflusst werden kann. In dem dargestellten Fall mit der eingezeichneten Scanrichtung kann das umgangen werden, indem für $-200 < U_t < 0 \text{ mV}$ der untere Teil der Kurve und für $0 < U_t < 200 \text{ mV}$ der obere Teil genommen wird.

In einem weiteren Experiment wird mit dem *1E10*- Verstärker der ionenbeschussinduzierte Tunnelstrom in einem MIM- Kontakt gemessen (Abbildung 2-15: diese Stromtransienten sind die Basis für die Auswertungen der ionenbeschussinduzierten Anregung in Kapitel 7). Der Stromverstärker ist an der Aluminium- Elektrode angeschlossen, die in diesem Fall mit 10 keV Ar^+ - Ionen beschossene Silber- Elektrode ist geerdet. Das Signal wird über den *BUF601* in das Oszilloskop eingekoppelt. Der Primärionenstrom wird un gepulst im Faradaycup mit einem kommerziellen Stromverstärker (Femto DLPCA200⁴) gemessen. Tunnelströme größer als 10 pA sind gut zu bestimmen. Das Signal steigt innerhalb von etwa 50 ms auf einen konstanten Wert und fällt nach Ende des 200 ms langen Ionenpulses wieder mit der gleichen Zeitkonstante ab. Bei Strömen darunter ist das Nutzsignal schon vergleichbar mit der Amplitude der Schwingung der Stromverstärker- Elektronik. Das macht eine genaue Auswertung schwierig. In der schwarzen Kurve ist Rauschen zu erkennen, was aufgrund der geringen Anzahl von 2 Mittelungen noch nicht geglättet ist wie bei den anderen beiden Kurven (rot: 20 Mittelungen, blau: 50 Mittelungen).

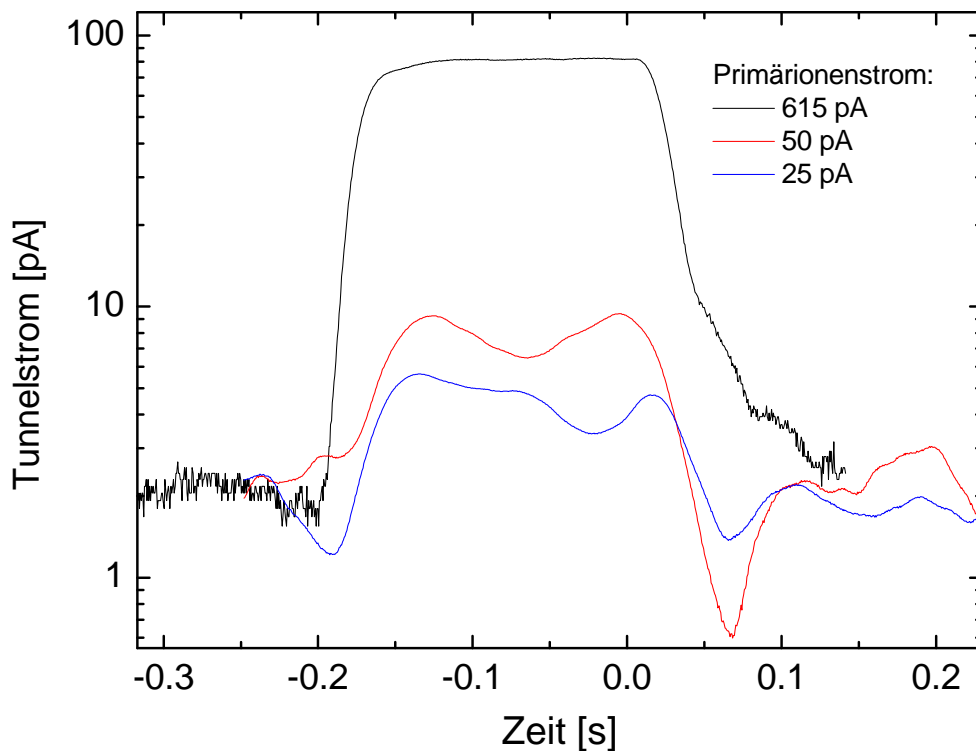


Abbildung 2-15: Messung des ionenbeschussinduzierten Tunnelstroms für 10 keV Ar^+ - Beschuss mit dem Stromverstärker *1E10*.

⁴ Dieser eignet sich nicht für Messungen an MIM- Kontakten, denn die Bandbreite muss bei Anschluss an einen MIM- Kontakt auf 10 Hz begrenzt werden, um die Schwingungen zu dämpfen. Dann ist keine Messung mit kurzen Primärpulsen mehr möglich.

Fazit:

Es sind Messungen des ionenbeschussinduzierten Tunnelstroms in MIM- Kontakten mit 200 ms - Pulsen und 25 pA Beschussstrom möglich. Mit einem typischen Strahlprofil von 1 mm^2 ergibt sich daraus eine Primärteilchenfluenz pro Puls von $3 \cdot 10^9\text{ cm}^{-2}$.

Das bedeutet es können

- $\approx 10^3$ Messungen statisch
- $\approx 10^5$ Messungen unter Abtrag von 1 Monolage
- $\approx 10^6$ Messungen bis zur Zerstörung des MIM- Kontakts

durchgeführt werden. Der MIM- Kontakt hatte zunächst eine aktive Fläche (Überlapp der beiden Metallschichten, Abbildung 5-1) von $2 \times 2\text{ mm}^2$, so dass die Messzeit noch um einen Faktor 4 verlängert werden kann. Später wuchs die Fläche auf $5 \times 5\text{ mm}^2$ an, so dass um einen Faktor 25 mehr Messungen möglich sind.

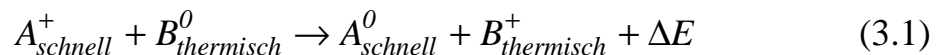
Dahingegen wird bei einem Primärstrom von 100 nA und 200 ms langen Pulsen schon nach 10 Messungen eine Monolage abgetragen!

3 Neutrale Projektilen

Wird eine Festkörperoberfläche mit schnellen Ionen beschossen, so wird sowohl die kinetische als auch die potentielle Energie des Projektils im Festkörper umgewandelt. Beide Primärformen der Energie können dazu beitragen, dass das elektronische Subsystem des Festkörpers angeregt wird und so heiße, innere Elektronen entstehen. Zwischen diesen beiden Anregungsformen zu unterscheiden ist bereits in der Literatur versucht worden (z. B. [65-67]). Da das Hauptaugenmerk dieser Arbeit auf der Untersuchung der kinetisch induzierten Anregungsprozesse liegt, bietet es sich an, die Projektilionen zu neutralisieren und damit die Potentialanregung zu eliminieren.

3.1 Erzeugung neutraler Projektilen

Die Idee der Neutralisierung des Ionenstrahls beruht darauf, dass schnelle Ionen der Sorte A , die ein gasförmiges Medium der Sorte B passieren, mit den Gasatomen dieses Mediums stoßen und es dabei zu Ladungsaustauschprozessen der folgenden Form kommt:



Handelt es sich bei den Stoßpartnern um verschiedenartige Atome, so spricht man von nichtresonanten Prozessen, sind A und B gleich so spricht man von resonanten Prozessen. Diese sind im Vergleich zu den nichtresonanten sehr viel effektiver, weil die elektronische Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand der zwei Stoßpartner vor und nach der Reaktion die gleiche ist. Des Weiteren finden Ladungsaustauschstöße vorwiegend bei großen Stoßparametern statt [68], so dass der Energieübertrag ΔE und der Streuwinkel klein sind und das neutralisierte Projektil seine ursprüngliche Energie und Flugbahn beibehält.

Erste Experimente, bei denen lediglich Argongas über ein Gasdosierventil in den Rezipienten eingelassen wurde, um einen Argonionenstrahl auf dem Weg von der Austrittsblende der Ionenquelle zur Probe neutralisieren, haben gezeigt, dass der Argongaspartialdruck im Rezipienten in diesem Fall unakzeptabel hoch sein muss, damit es überhaupt zur Neutralisierung kommt, das heißt der Ionenstrom auf die Probe deutlich zurückgeht. Der Druck im Rezipienten muss danach größer als $1 \cdot 10^{-5}$ mbar sein, was aber zu einer Beeinflussung des

Plasmas in der Ionenquelle führt. Der Plasmadruck unter optimierten Bedingungen in der Quelle ist $5 \cdot 10^{-6}$ mbar und der Ionenstrom ist sehr stark abhängig vom Plasmadruck, Schwankungen führen zur Verringerung des Ionenstroms. Dann ist es nicht mehr möglich festzustellen, ob der Rückgang des Ionenstroms auf die Neutralisierung oder auf den Druckanstieg in der Plasmakammer zurückzuführen ist. Wird nun der Druck im Rezipienten vergleichbar oder höher als der Druck in der Plasmakammer, so steigt auch der Druck in der Plasmakammer selbst und der Ionenstrom geht dementsprechend zurück. Daher war es nötig, eine Art Gasaustauschzelle vor die Austrittsblende der Ionenquelle zu montieren, die es möglich machte, in der Zelle einen weitaus höheren Druck zu erreichen als im Rezipienten selbst. Diese Gasaustauschzelle wurde als dünnes langes Rohr konzipiert, welches von außen über ein Gasdosierventil mit Gas zu befüllen ist.

Ein Kriterium, ein Neutralisationsrohr zu verwenden statt beispielsweise eines großen Gefäßes mit dünnen Ein- und Austrittsöffnungen, ist die geringere Gaslast, die bei einem Rohr in den Rezipienten anfällt.

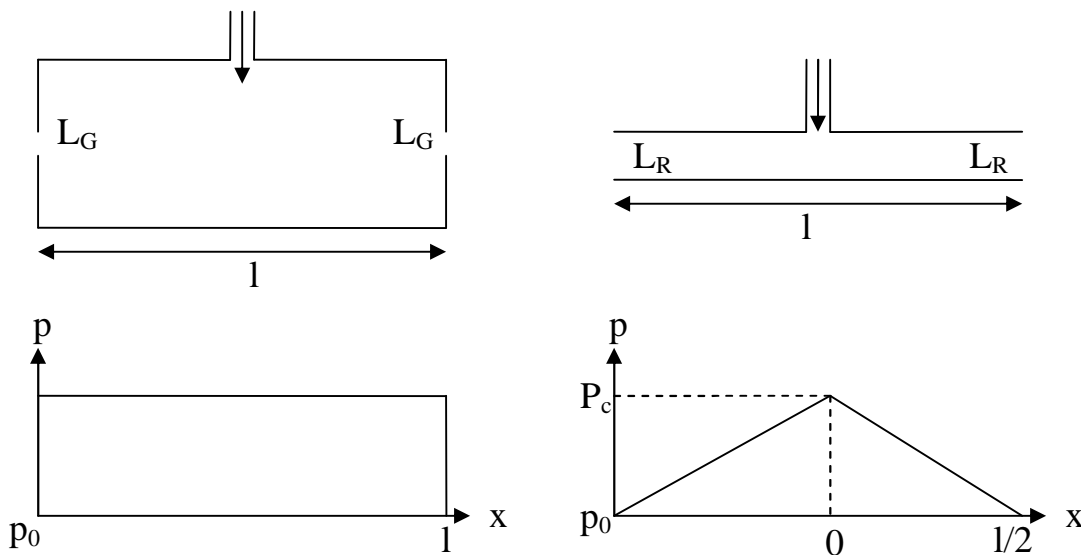


Abbildung 3-1: Gasaustauschzelle als: a) großes Gefäß mit zwei kleinen Öffnungen mit den Leitwerten L_G und b) dünnes langes Rohr mit dem Leitwert L_R . Unten die jeweiligen schematischen Druckprofile innerhalb der Gasaustauschzellen.

Der Druck $p(x)$ innerhalb des Gefäßes ist konstant p und fällt an den Öffnungen auf p_0 , den Druck im Rezipienten. Bei dem Rohr wird ein linearer Abfall vom Druck p_c in der Mitte zum Druck p_0 an den Rändern hin angenommen. Der Mittelwert des Drucks \bar{p} im Rohr ist der halbe Druck im Zentrum, $\bar{p} = p_c/2$.

Die an den Rezipienten montierte Turbomolekularpumpe hat eine Saugleistung von $S = 450$ l/s. Die effektive Saugleistung S_{eff} ist geringer, da sie über ein DN100 CF -Rohr an den Rezipienten geflanscht ist. S_{eff} wird mit 200 l/s abgeschätzt. Für zwei über den Leitwert L (entweder L_G oder L_R) verbundene abge-

trennte Volumina V und $V_{Rezipient}$, in denen ein Druck von p bzw. $p_{Rezipient}$ herrscht, und das Volumen $V_{Rezipient}$ mit der Saugleistung S_{eff} gepumpt wird, gilt:

$$(p - p_{Rezipient}) \cdot 2L = p_{Rezipient} \cdot S_{eff} \quad (3.2)$$

Unter der Annahme dass $p_{Rezipient} \ll p$ ist ergibt sich daraus:

$$p \cdot 2L \approx p_{Rezipient} \cdot S_{eff} \quad (3.3)$$

Der Faktor 2 berücksichtigt, dass das Gefäß bzw. das Rohr an beiden Enden die gleiche Öffnung hat.

Für den Leitwert L_G des Gefäßes mit den zwei kreisrunden Öffnungen mit dem Durchmesser d ergibt sich [69]:

$$L_G = 2 \sqrt{\frac{R \cdot T}{2\pi \cdot M_{molar}}} \frac{\pi}{4} d^2 \quad (3.4)$$

Für den Leitwert eines dünnen langen Rohres der Länge l und mit dem Rohrdurchmesser d gilt [69]:

$$L_R = 2 \sqrt{\frac{R \cdot T}{2\pi \cdot M_{molar}}} \frac{2\pi}{3} \frac{d^3}{l/2} \quad (3.5)$$

Der Gasballast, der in den beiden Fällen in den Rezipienten einfällt, ist demnach:

$$\begin{aligned} \text{Gefäß: } S_G &= 4p \sqrt{\frac{R \cdot T}{2\pi \cdot M_{molar}}} \frac{\pi}{4} d^2 \\ \text{Rohr: } S_R &= 4p_c \sqrt{\frac{R \cdot T}{2\pi \cdot M_{molar}}} \frac{2\pi}{3} \frac{d^3}{l/2} \end{aligned} \quad (3.6)$$

Der Quotient S_R/S_G ist:

$$\frac{S_R}{S_G} = \frac{16}{3} \frac{p_c}{p} \frac{d}{l} \quad (3.7)$$

Um sowohl im Rohr als auch im Gefäß die gleiche Neutralisationswahrscheinlichkeit zu haben, muss $p_c = 2 \cdot p$ gelten. Mit $d=3,2 \text{ mm}$ und $l=80 \text{ mm}$ ergibt sich:

$$\frac{S_R}{S_G} = \frac{32}{3} \frac{3,2}{80} \approx 0,4 \quad (3.8)$$

Der anfallende Gasballast ist bei dem dünnen Rohr nur etwa halb so groß wie beim Gefäß.

Der Druckunterschied zwischen dem Rezipienten und dem Rohr lässt sich nun mit Formel (3.3) und (3.5) abschätzen. Es wird Argon mit der Molmasse $M=40 \text{ kg/kmol}$ bei Raumtemperatur in das Zentrum des Rohrs eingelassen.

$$p_{R,c} = 2 \cdot p_R = \frac{S_{eff}}{L_R} p_{Rezipient} \quad (3.9)$$

$$\Rightarrow p_R = 3800 \cdot p_{Rezipient}$$

Im Mittel ist der Druck im Rohr also 3800 Mal höher als der Druck im Rezipienten.

Damit die Probe ausschließlich mit Neutralteilchen beschossen werden kann, befindet sich hinter dem Rohr ein Ablenkplattenpaar und eine Blende mit dem gleichen Durchmesser wie das Rohr. Durch Anlegen einer Spannung von $\pm 2 \text{ kV}$ an das Plattenpaar werden die übrig gebliebenen Ionen abgelenkt und können so die Blende nicht passieren.

Simulationen der Flugbahnen der Ionen mit SIMION⁵ [70] zeigen, dass bei einer Spannung von -2 kV an eine Ablenkplatte bei Erdung der gegenüberliegenden Platte kein Ion mehr die Blende passieren kann. Das gilt für alle Ionenenergien zwischen 1 und 15 keV . Jedoch treffen bei den höchsten Energien die Ionen nahe der Blendenöffnung auf.

Eine schematische Übersicht der Neutralisationseinheit ist in Abbildung 3-2 gezeigt.

⁵ SIMION ist ein Computerprogramm zur Berechnung von Flugbahnen von geladenen Teilchen unter Einfluss von elektrischen oder magnetischen Feldern. SIMION 3D Version 7.0, © 1999 Bechtel BWXT Idaho, Idaho National Engineering & Environmental Laboratory. <http://www.simion.com>

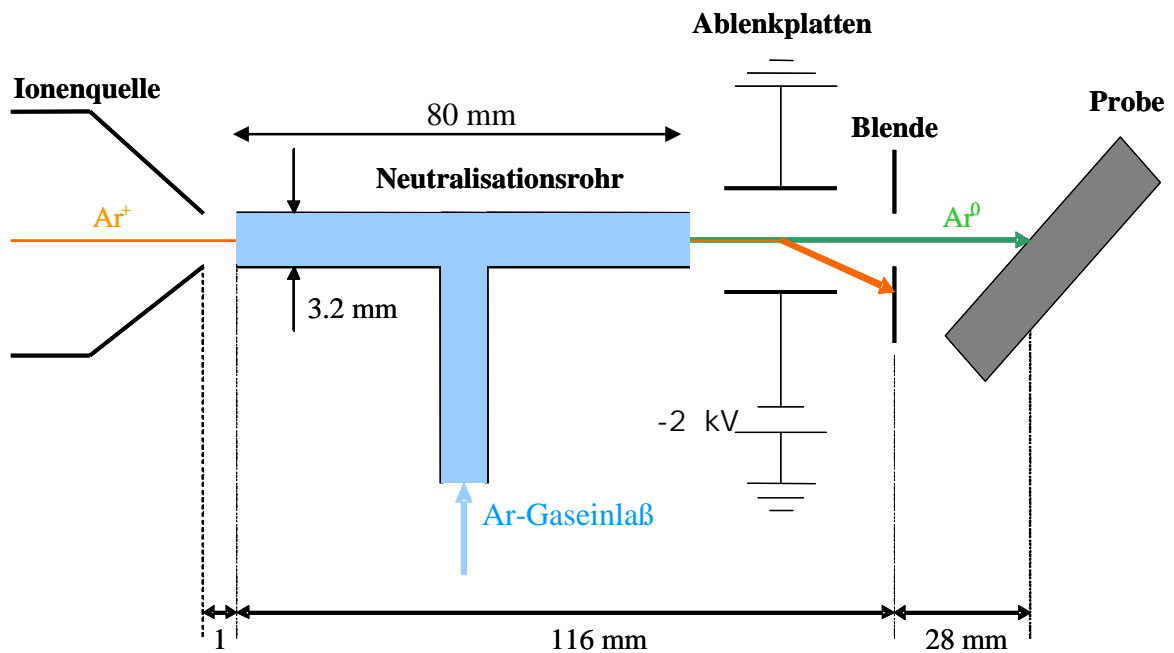


Abbildung 3-2: Schematische Darstellung des Neutralisationsrohres mit Ablenkplatten und Blende und die Positionen und Abstände zur Ionenquelle bzw. Probenoberfläche.

3.2 Charakterisierung des Neutralteilchenstrahls

Bewegt sich ein schnelles Ion durch ein gasförmiges Medium, so kann es sowohl zu den gewünschten Ladungsaustauschstößen wie durch Formel (3.1) beschrieben kommen als auch zur Streuung der Ionen an den Gasatomen. Dies führt dazu, dass ein Teil der Projektile aus dem Teilchenstrahl gestreut wird. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Querschnitte für die Streuung etwa eine Größenordnung kleiner sind als die für die resonante Neutralisation [68]. Der Effekt der Streuung kann aber trotzdem zu Problemen bei der Bestimmung des Neutralteilchenstroms am Ort der Probe führen. Für die Auswertung der Experimente an den MIM-Kontakten mit Neutralteilchen ist es unerlässlich, den Primärstrom genau zu kennen, da der Tunnelstrom auf den Primärstrom normiert werden muss.

Ein einfacher möglicher Ansatz zur Bestimmung des Neutralteilchenstroms geht von der Annahme aus, dass Ladungsaustauschstöße der einzige Mechanismus sind, die zum Verlust von Ionen aus dem Ionenstrahl führen können. Unter UHV-Bedingungen, also bei einem Argon Partialdruck von Null im Rohr, kann nahezu der gesamte die Ionenquelle verlassende Ionenstrom die

Probe erreichen. Mit steigendem Argon Partialdruck wird die Neutralisation effizienter und der auf die Probe treffende Ionenstrom nimmt messbar ab. Der Neutralteilchenstrom für einen bestimmten Druck ergibt sich dann einfach aus der Differenz des Ionenstroms beim Argon Partialdruck von Null und dem Ionenstrom bei einem bestimmten Druck größer Null:

$$I^0(p_{\text{partial}}(\text{Ar})) = I_0^+ - I^+(p_{\text{partial}}(\text{Ar})) \quad (3.10)$$

Damit kann unter Umständen der Neutralteilchenstrom überschätzt werden, wenn neutralisierte oder noch ionisierte Teilchen aus dem Strahl herausgestreut werden und die Probe somit gar nicht erreichen.

Ein anderer Ansatz zur Messung des Neutralteilchenstroms ist die Verwendung der Massenspektrometrie. Bei der Laser- Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (Laser-SNMS) werden zerstäubte neutrale Teilchen massenspektrometrisch analysiert. Unabhängig vom Ladungszustand der zerstäubten Teilchen gilt, dass die Signalhöhe S_X einer bestimmten Masse X bzw. das Integral über das Signal der Masse X ist proportional zum einfallenden Primärteilchenstrom I_P ist:

$$S_X = I_P \cdot Y_X \cdot \eta_X^g \cdot \alpha_X^{NI} \quad (3.11)$$

Dabei ist Y_X die partielle Zerstäubungsausbeute für Teilchen der Masse X . Sie wird eingeführt wenn die Probe aus mehreren Komponenten besteht. Die totale Zerstäubungsausbeute Y_{tot} ergibt sich aus der Summe aller partiellen Ausbeuten. η_X^g ist ein apparaturabhängiger Geometrie- und Transmissionsfaktor. Er beschreibt den räumlichen und zeitlichen Überlapp zwischen dem Ionisationslaser und der „Wolke“ zerstäubter Teilchen und ist von vielen Parametern abhängig, unter anderem von der Verteilung der Emissionsgeschwindigkeit und –Richtung der zerstäubten Teilchen, von der Primärteilchenpulsdauer und der Verzögerung zwischen dem Primärteilchenpuls und dem Laserpuls bzw. dem Extraktionspuls. α_X^{NI} ist die Nachionisationswahrscheinlichkeit der zerstäubten Teilchen. Diese ist Eins, wenn die Laserionisation in Sättigung ist. In dem Fall werden alle neutralen Teilchen, die sich für die Dauer des Laserpulses im sensitiven Volumen des Massenspektrometers befinden, ionisiert.

Ausgehend von Formel (3.11) gilt nun für Ionen- (Index +) bzw. Neutralteilchenbeschuss (Index 0) der Oberfläche:

$$\begin{aligned} I^+(p_{\text{partial}}(\text{Ar})) &\propto \frac{S_{X^0}^+ (p_{\text{partial}}(\text{Ar}))}{Y_{X^0}^+ \cdot \eta_X^g \cdot \alpha_X^{NI}} \\ I^0(p_{\text{partial}}(\text{Ar})) &\propto \frac{S_{X^0}^0 (p_{\text{partial}}(\text{Ar}))}{Y_{X^0}^0 \cdot \eta_X^g \cdot \alpha_X^{NI}} \end{aligned} \quad (3.12)$$

Durch gleichzeitige Messung des SNMS- Signals unter Ionenbeschuss und Messung des Ionenstroms lässt sich dann bestimmen, wie groß das SNMS- Signal pro einschlagendes Ion ist. Dann kann der durch eine Strommessung nicht direkt zugängliche Neutralteilchenstrom bestimmt werden, indem aus dem SNMS- Signal die Anzahl der auf die Oberfläche auftreffenden Neutralteilchen bestimmt wird. Dazu muss allerdings folgendes sichergestellt sein:

- Die Zerstäubungsausbeute muss unabhängig vom Ladungszustand des Projektils sein.
- Der Geometrie- und Transmissionsfaktor des Flugzeitmassenspektrometers muss ebenfalls unabhängig vom Ladungszustand des Projektils sein.
- Die Nachionisationswahrscheinlichkeit muss für Ionen- und Neutralteilchenbeschuss dieselbe sein.

In dem hier verwendeten Energiebereich von einigen keV der Primärionen wird der Prozess der Zerstäubung zum großen Teil durch „nuclear stopping“ ausgelöst. Daher kann angenommen werden, dass sich die Zerstäubungsausbeute nicht mit dem Ladungszustand des Projektils ändert. Das bestätigen Messungen der Zerstäubungsausbeuten für Gold mit hochgeladenen Argon- und Xenon-Primärionen. In dem Fall ist die Ausbeute vom Ladungszustand unabhängig [71]. Die Zerstäubungsausbeute kann sowohl für einfach- als auch für hochgeladene Ionen mit SRIM2003⁶ berechnet werden [72,73]. Die Unveränderlichkeit der Zerstäubungsausbeute lässt darauf schließen, dass sich die Geometrie der Stoßkaskaden im Festkörper nicht ändert und damit ändert sich auch der Geometrie- und Transmissionsfaktor η_x^g nicht, der u. a. abhängig ist von der Emissionsgeschwindigkeit und Verteilung der zerstäubten Teilchen. Bleiben die Emissionseigenschaften der zerstäubten Teilchen gleich, so ändert sich auch die Nachionisationswahrscheinlichkeit α_x^0 nicht.

Damit hat man mit Hilfe der Sekundärneutralteilchen- Massenspektrometrie eine zweite Möglichkeit, den Neutralteilchenstrom auf die Probe zu bestimmen. SIMS eignet sich dafür nicht, da die Sekundärionenbildung sehr stark vom Ladungszustand des Projektils abhängen kann. Des Weiteren ist SIMS sensitiv auf den Zustand der Oberfläche, deshalb kann es bei steigendem Druck im Rezipienten zu Änderungen in der Ionisierungswahrscheinlichkeit kommen und so zu einem veränderten SIMS- Signal. Die Ionisierungswahrscheinlichkeit gibt an, wie viele Teilchen die Oberfläche in ionisierter Form verlassen im Verhältnis zur Gesamtzahl der die Oberfläche verlassenden Teilchen.

Zunächst soll gezeigt werden, dass sich die Energie der Primärionen bei der Neutralisation nicht ändert, die Neutralteilchen also die gleiche Energie ha-

⁶ SRIM2003 ist ein Monte- Carlo Computersimulationsprogramm zur Berechnung von Energieverlusten und Reichweitenverteilungen von Ionen in Festkörpern. <http://www.srim.org>

ben wie die Ionen. In Abbildung 3-3 ist die Abhängigkeit des Ionenstroms (10 keV Ar^+) auf die Probe als Funktion der angelegten Spannung an den Ablenkplatten für zwei verschiedene Argonpartialdrücke gezeigt: die geschlossenen Symbole zeigen das Ergebnis für einen Argonpartialdruck von Null und die offenen Symbole entsprechen einem Argonpartialdruck von $7 \cdot 10^{-7}\text{ mbar}$. Beide Kurven sind jeweils auf den Maximalstrom bei 0 V Ablenkspannung normiert. Diese beiden Kurven zeigen nun zwei Dinge: zum einen reicht eine Ablenkspannung von 1000 V aus, um alle Ionen soweit abzulenken, dass sie die Blende nicht mehr passieren können. Zum anderen wird deutlich, dass die Geschwindigkeit der Ionen in beiden Fällen die gleiche ist, andernfalls würden die beiden Kurven gegeneinander verschoben sein. Würden die Ionen bei dem hohen Druck durch Stöße mit Energieübertrag (ohne neutralisiert zu werden) langsamer, so müsste eine geringere Ablenkspannung genügen, um sie aus dem Strahl auf die Blende zu lenken. Das hier dargestellte Ergebnis für die Ionen lässt sich auf die Neutralteilchen übertragen, denn Ladungsaustauschstöße finden vorwiegend bei großen Stoßparametern statt.

Das Signal geht bei einer Spannung von etwa 900 V durch Null und wechselt dann sogar das Vorzeichen. Verantwortlich dafür sind vermutlich Elektronen, die vom Rand der Blende durch den Strahl ausgelöst werden und auf die Probe treffen. Das geschieht dann, wenn das Strahlmaximum genau an der Kante der Blende ist. Bei weiterer Ablenkung wandert der Strahl weiter von der Blendenkante weg und das Signal geht zurück auf Null, nun können auch keine Elektronen mehr die Probe erreichen.

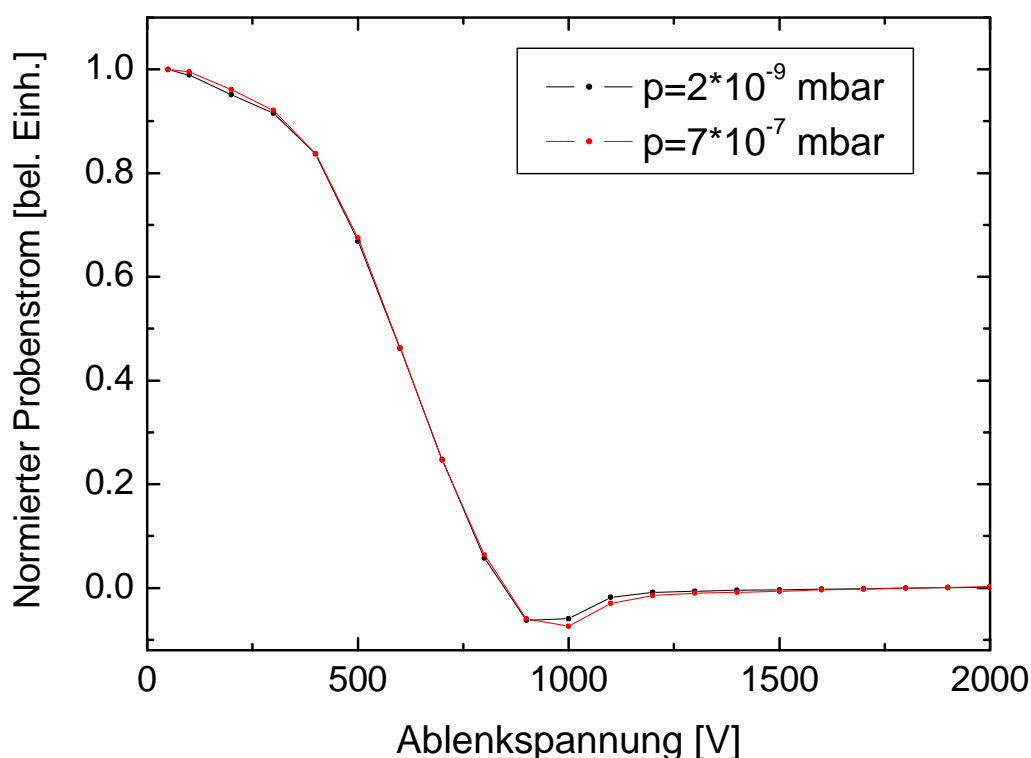


Abbildung 3-3: Ionenstrom als Funktion der Ablenkspannung unter UHV- Bedingungen (schwarz) und unter erhöhtem Gasdruck, der bei der Bildung des Neutralteilchenstrahls nötig ist (rot).

Da bei der Ionenstrommessung auf die Probe als Funktion des Argonpartialdrucks nicht unterschieden werden kann, ob der Rückgang des Stroms mit zunehmendem Argondruck auf die Neutralisation oder auf Streueffekte zurückzuführen ist, wird der Neutralteilchenstrom mit Hilfe der SNMS- Signale bestimmt. Das detektierte SNMS- Signal bei ausgeschalteten Ablenkplatten kann durch zwei Mechanismen kleiner werden: einmal durch Streuung der Teilchen aus dem Strahl heraus, so dass sie die Blende nicht mehr passieren können. Der zweite Prozess ist etwas subtiler und hängt mit der Detektion der zerstäubten Teilchen und den Ablenkplatten zusammen. Die Ablenkplatten befinden sich in unmittelbarer Nähe zum Akzeptanzbereich des Massenspektrometers und sind nicht vollständig abgeschirmt. Dadurch kann es im Akzeptanzbereich zu unerwünschten elektrischen Feldern kommen, die die Flugbahn bzw. die Geschwindigkeit der zerstäubten Teilchen beeinflussen. Dadurch kommt es zu Unterschieden im detektierten Signal auf dem Detektor, je nachdem, ob die Ablenkplatten ein- oder ausgeschaltet sind. Dieser Effekt ist in einer sorgfältigen Analyse der Peakformen der Massenspektren zu erkennen.

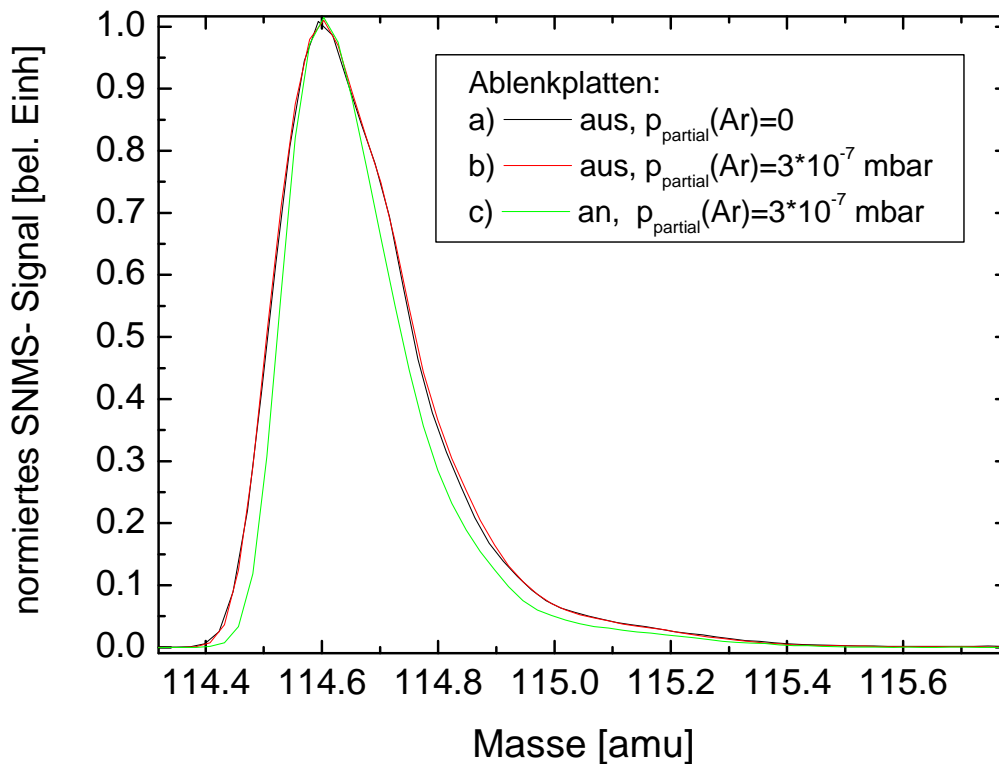


Abbildung 3-4: Auf das jeweilige Peak- Maximum normierte SNMS- Signal des zerstäubten Indium- Isotops für eine Beschussenergie von 10 keV. a): Ionenbeschuss bei ausgeschalteter Ablenkplatte und kein Gaseinlass; b): Ionen- und Neutralteilchenbeschuss bei ausgeschalteter Ablenkplatte und einem Argon- Partialdruck von $3 \cdot 10^{-7}$ mbar im Rezipienten; c): Neutralteilchenbeschuss bei eingeschalteter Ablenkplatte und $p_{\text{partial}}(\text{Ar}) = 3 \cdot 10^{-7}$ mbar.

Die Signale a) und b) liegen praktisch deckungsgleich übereinander. Daraus kann zum einen gefolgert werden, dass der Gaseinlass keinen Einfluss auf die Geschwindigkeits- oder Winkelverteilung der zerstäubten Teilchen hat. Zum anderen folgt daraus, da der Strahl aus a) nur aus Ionen und der Strahl aus b) sowohl aus Ionen als auch aus Neutralteilchen besteht, dass es keine Unterschiede im Zerstäubungsprozess gibt, egal ob das Projektil ein Ion oder ein Neutralteilchen ist. Peak c) dagegen ist schmaler, es fehlt sowohl auf der linken als auch auf der rechten Seite etwas im Vergleich zu a) und b). Die zerstäubten Sekundärteilchen mit der höchsten Geschwindigkeit erscheinen im Flugzeitpeak bei niedrigen Flugzeiten (links), und die langsamen bei höheren Flugzeiten (rechts). Das kann anhand von Abbildung 2-8 verstanden werden, dort wird die Flugzeit mit zunehmender Startenergie kleiner. Die Einstellungen des Massenspektrometers (insbesondere die Potentiale der Probe und des Reflektors sowie die Bremsspannung) sind hier ähnlich zu denen aus Abbildung 2-8. Das durch die Ablenkplatte erzeugte Feld im Akzeptanzbereich des Massenspektrometers führt offenbar dazu, dass entweder durch eine Senkrecht- Komponente des Feldes die Geschwindigkeit zerstäubter Teilchen geändert wird, oder dass

durch eine Querkomponente die Winkelverteilung geändert wird. Bildet man das Integral über die Signale, so ergibt sich für das Verhältnis der Signale bei ein- und ausgeschalteter Ablenkplatte ein Faktor $f = 0,86$. Der mit Hilfe des SNMS- Signals bestimmte Neutralteilchenstrom wird um diesen Faktor f unterschätzt. Eine Analyse bei den anderen Primärenergien und bei den verschiedenen Argon- Partialdrücken zeigt, dass der Effekt immer vorhanden ist, nur bei einer Beschussenergie von 5 keV fällt auf, dass der Effekt etwas kleiner ist. Dieser Befund muss nun in der nachfolgenden Analyse der SNMS- Signale zur Bestimmung des Neutralteilchenstroms mit einbezogen werden.

Sei dN die Anzahl der Gasatome, die ein schnelles Ion auf der Strecke dx passiert. Es können durch Streuung und Neutralisation Ionen aus dem Strahl verloren gehen. Seien σ_S der Streuquerschnitt, σ_N der Neutralisationsquerschnitt und n die Dichte der Gasatome. Dann ist die Abnahme der Ionenstromdichte im Strahl mit $N \text{ Ionen}/(m^2 \text{ s})$ gegeben durch:

$$dN = N \cdot n \cdot (\sigma_S + \sigma_N) \cdot dx \quad (3.13)$$

Die Definition des Streuquerschnitts hängt von der Mess- und Strahlgeometrie ab (Abbildung 3-5), die des Neutralisationsquerschnitts nicht. Nach Integration und Umschreiben auf einen Ionenstrom, der proportional zum gemessenen SNMS- Signal S^+ unter Ionenbeschuss ist, ergibt sich folgender Ausdruck:

$$S^+ = S_0^+ \cdot \exp(-n \cdot (\sigma_S + \sigma_N) \cdot x) \quad (3.14)$$

S_0^+ ist dabei das detektierte SNMS- Signal unter Ionenbeschuss bei einem Argon- Partialdruck von Null. Mit Hilfe der allgemeinen Gasgleichung $p = n \cdot k \cdot T$ und Einsetzen der Boltzmann- Konstanten $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ und einer Temperatur von 293 K ergibt sich schließlich für eine Länge der Neutralisationsstrecke von 80 mm (Rohrlänge):

$$S^+(p) = S_0^+ \exp(-2 \cdot 10^{21} \cdot (\sigma_S + \sigma_N) \cdot p) \quad (3.15)$$

Wie vorher erläutert, ist der Druck im Rohr nicht konstant, mit p ist hier der Mittelwert $p/2$ gemeint. Der Vorfaktor im Exponenten ist so gewählt, dass der Druck in mbar und σ in m^2 eingesetzt werden muss.

Die SNMS- Experimente sollen dazu dienen, den Neutralteilchenstrom auf die Probe möglichst genau zu bestimmen, damit die Tunnelausbeute (Kapitel 7.2) bei Neutralteilchenbeschuss des MIM- Kontakts genau bestimmt werden kann. Nun sind aber bei den beiden Experimenten (SNMS und MIM) die Streugeometrien unterschiedlich, wie Abbildung 3-5 veranschaulicht. Das Flugzeitmassenspektrometer hat einen lateralen Akzeptanzbereich auf der Probe von etwa 1 mm^2 (s. Kapitel 2.3), dargestellt durch die blauen Linien. Alle Teilchen,

die einen größeren Streuwinkel haben, führen zwar zur Zerstäubung von Neutralteilchen aus der Probenoberfläche, diese werden allerdings vom Massenspektrometer nicht mehr nachgewiesen. Dagegen ist der laterale Akzeptanzbereich bei dem MIM so groß wie die aktive Fläche des MIM's, also maximal $5 \times 5 \text{ mm}^2$, dargestellt durch die roten Linien. Die Teilchen können also einen größeren Streuwinkel haben und tragen trotzdem zum Tunnelstrom bei. Das führt zu einem kleineren effektiven Streuquerschnitt im Falle der MIM-Experimente.

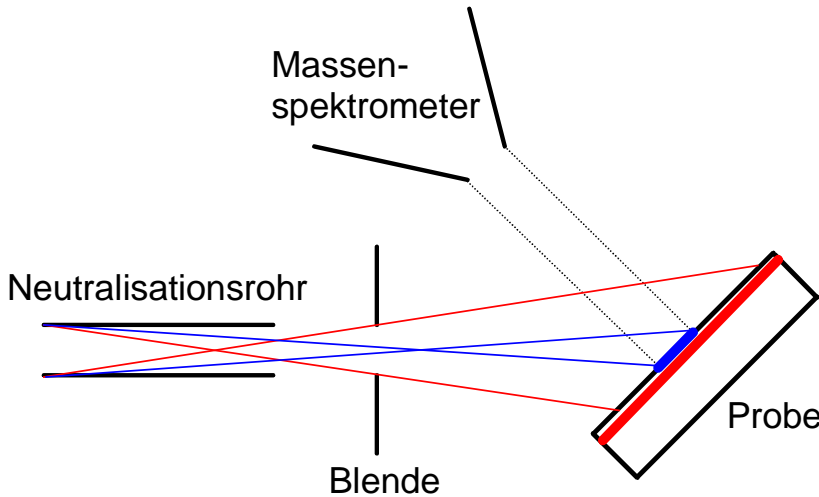


Abbildung 3-5: Zur Veranschaulichung der unterschiedlichen Streugeometrien in den SNMS- und MIM- Experimenten; blau: maximaler Akzeptanzbereich des Massenspektrometers, rot: maximaler Akzeptanzbereich des MIM's.

Im Folgenden wird diskutiert, wie aus den SNMS- Signalen die Querschnitte für die Streuung und für die Neutralisation bestimmt werden können. Dabei ist zu beachten, dass die Streuquerschnitte für die SNMS- und MIM- Geometrie unterschiedlich sein können.

Der Neutralteilchenstrom auf die Probe nimmt aufgrund der Ladungsaustausch- stöße zu, kann aber genauso wie der Ionenstrahl durch Streuung abnehmen:

$$S^0(p) = S_0^+ \exp(-2 \cdot 10^{21} \cdot \sigma_S \cdot p) \left[1 - \exp(-2 \cdot 10^{21} \cdot \sigma_N \cdot p) \right] \quad (3.16)$$

Bei ausgeschalteten Ablenkplatten können sowohl Ionen als auch neutrale Projektil- e die Probe erreichen, das gemessene SNMS- Signal ist also proportional zum Gesamtstrom:

$$S_{aus}(p) = S^0(p) + S^+(p) \quad (3.17)$$

Bei eingeschalteten Ablenkplatten können nur noch neutrale Projektile die Pro- be erreichen. Der Faktor $f < 1$ berücksichtigt die Tatsache, dass bei eingeschalte- ter Ablenkplatte, aber gleichem Primärteilchenstrom, ein geringeres Signal

gemessen wird, der Primärteilchenstrom also unterschätzt wird. In diesem Fall ist das SNMS-Signal:

$$S_{an}(p) = f \cdot S^0(p) \quad (3.18)$$

Das gesamte Mess- Signal S_{aus} kann nur durch Streuung zurückgehen, es ist unabhängig davon, ob ein Ion oder Neutralteilchenprojektil auf die Probe trifft und dort Sekundärteilchen auslöst:

$$S_{aus} = S_0^+ \exp(-2 \cdot 10^{21} \cdot \sigma_S \cdot p) \quad (3.19)$$

Für das Mess- Signal unter Neutralteilchenbeschuss bei eingeschalteten Ablenkplatten S_{an} ergibt sich folgender Ausdruck:

$$S_{an} = f \cdot S_0^+ \exp(-2 \cdot 10^{21} \cdot \sigma_S \cdot p) \left[1 - \exp(-2 \cdot 10^{21} \cdot \sigma_N \cdot p) \right] \quad (3.20)$$

Die Differenz $S_{aus} - S_{an}$ ergibt:

$$\begin{aligned} S_{aus} - S_{an} = \\ S_0^+ \left\{ \exp(-2 \cdot 10^{21} \cdot \sigma_S \cdot p) - f \cdot \exp(-2 \cdot 10^{21} \cdot \sigma_S \cdot p) \left[1 - \exp(-2 \cdot 10^{21} \cdot \sigma_N \cdot p) \right] \right\} \end{aligned} \quad (3.21)$$

Die Neutralisationseffizienz η in Abhängigkeit des Argonpartialdrucks kann aus den Messungen bestimmt werden:

$$\begin{aligned} \eta(p) &= \frac{S^0(p)}{S^0(p) + S^+(p)} \\ &= \frac{1}{f} \frac{S_{an}(p)}{S_{aus}(p)} = \left[1 - \exp(-2 \cdot 10^{21} \cdot \sigma_N \cdot p) \right] \end{aligned} \quad (3.22)$$

Hier macht sich der große Vorteil der SNMS- Methode bemerkbar, der Streuquerschnitt kürzt sich heraus und es steht nur noch der Neutralisationsquerschnitt in der Formel (abgesehen vom Faktor f).

Zur Ermittlung der Querschnitte σ_S und σ_N werden nun die theoretischen Verläufe $S_{aus}(p)$ und $S_{aus}(p) - S_{an}(p)$ an die gemessenen Signale als Funktion des Gasdrucks p' im Rezipienten angepasst. Dieser Druck ist im Prinzip dem Gasdruck p im Rohr proportional, wobei die Proportionalitätskonstante zunächst unbekannt ist. Die ermittelten Querschnitte sind daher um diesen Faktor zu groß und werden im Folgenden mit σ_S' und σ_N' bezeichnet.

Die Fitprozedur sieht folgendermaßen aus: zunächst wird das Gesamtsignal nach Formel (3.19) gefittet, woraus σ_S' und I_0^+ folgen. Anschließend wird das Ionensignal nach Formel (3.21) gefittet, wobei σ_S' und I_0^+ aus dem vorhergehenden Fit stammen. Daraus folgen dann σ_N' und f . Der Druck kann dann über publizierte Neutralisationsquerschnitte [68,74] skaliert werden. In Referenz [74] sind die symmetrischen resonanten Ladungsaustausch- Querschnitte für einen großen Energiebereich berechnet worden. Daraus folgt für 5 keV Ar^+ in einem Argon Gas ein Neutralisationsquerschnitt von $\sigma_N = 3 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$. Damit gilt:

$$p_{\text{Rohr}} = \frac{\sigma_N'(5 \text{ keV})}{\sigma_N(5 \text{ keV})} \cdot p_{\text{Rezipient}} = \frac{1,245 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2}{3 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2} \cdot p_{\text{Rezipient}} = 4150 \cdot p_{\text{Rezipient}} \quad (3.23)$$

Dieser Wert stimmt sehr gut mit der einfachen Abschätzung aus Formel (3.9) überein. Im Folgenden bezeichnet p ohne Index den Mittelwert des Drucks im Rohr.

Zunächst wird das Gesamtsignal gefittet. In Abbildung 3-6 ist dazu die Abnahme des Gesamtsignals doppeltlogarithmisch als Funktion des Argon- Partialdrucks in dem Neutralisierer für verschiedene Energien gezeigt. Die untere Druckachse ist mit Formel (3.23) skaliert. Die Abnahme des Gesamtsignals ist schwach, der Streuquerschnitt dementsprechend klein.

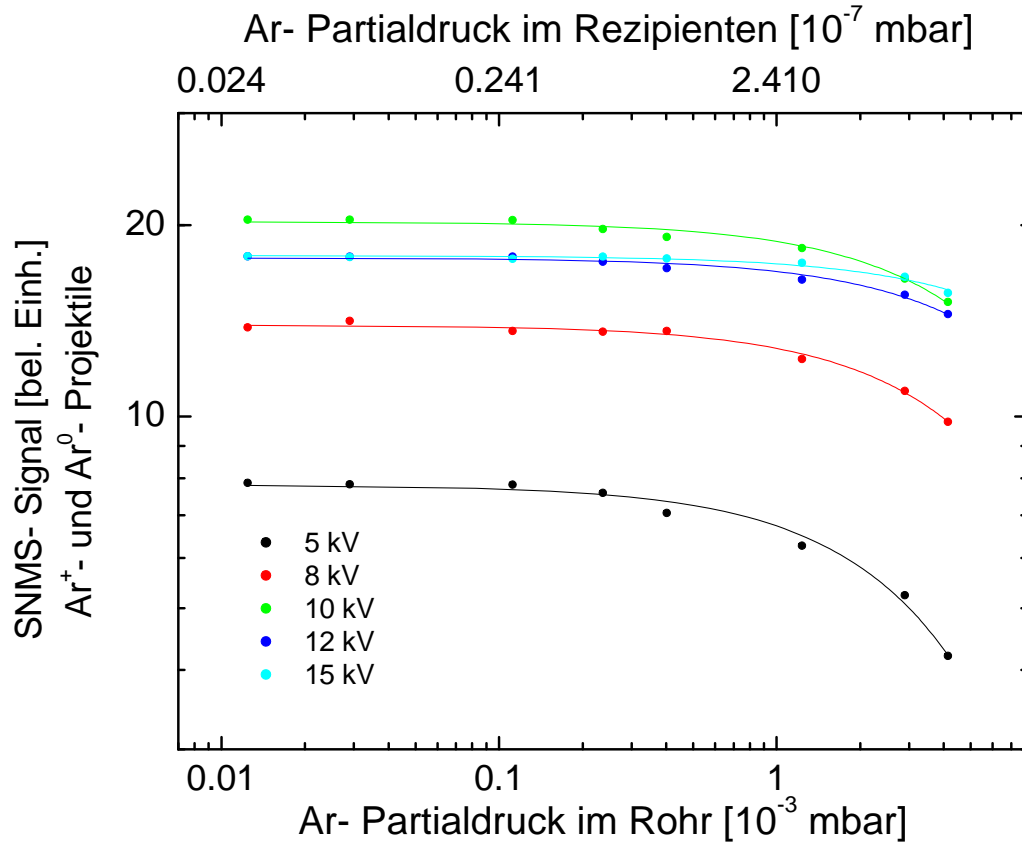


Abbildung 3-6: Abnahme des Gesamtstroms auf die Probe aufgrund der Streuung von Teilchen aus dem Strahl heraus als Funktion des Argonpartialdrucks für verschiedene Primärteilchenenergien. An die Messpunkte angefügt sind Funktionsgraphen nach Formel (3.19).

Die Abnahme des SNMS- Signals unter Ionenbeschuss wird gemäß Formel (3.21) gefittet, woraus der Neutralisationsquerschnitt σ_N und der Faktor f folgen. Die Auftragung in Abbildung 3-7 ist halblogarithmisch, damit die Abweichungen vom exponentiellen Verhalten bei hohem Druck sichtbar werden, beschrieben durch den Faktor f . Bei hohem Druck weichen die Graphen deutlich vom einfachen exponentiellen Abfall ab. Ursache dafür ist das zu geringe detektierte Signal S_{an} bei eingeschalteten Ablenkplatten, so dass von dem Gesamtsignal S_{aus} zu wenig abgezogen wird und die Messpunkte deshalb höher als auf einer einfach exponentiell abfallenden Kurve liegen. Für $f = 1$ ergäbe sich aus Formel (3.21) eine einfache exponentielle Abhängigkeit mit einem Gesamtquerschnitt $\sigma_G = \sigma_S + \sigma_N$.

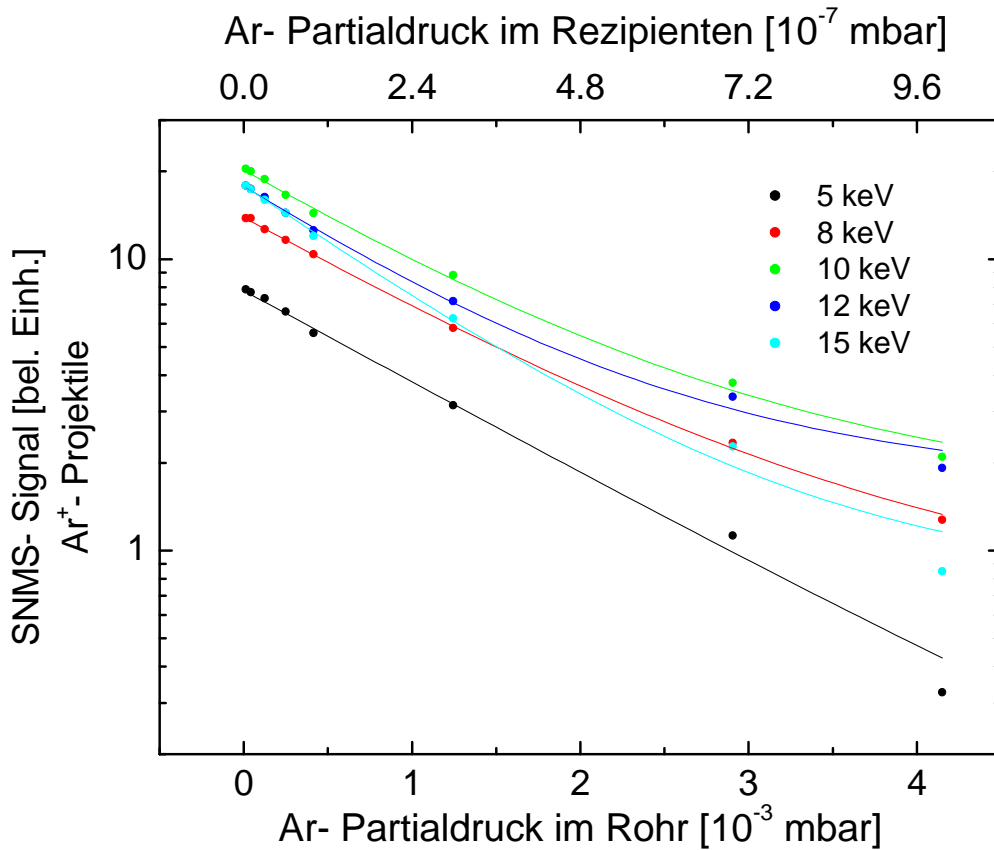


Abbildung 3-7: Abnahme des Ionenstroms auf die Probe aufgrund der Streuung und der Neutralisation von Teilchen als Funktion des Argon- Partialdrucks. Die Linien sind Fits nach Formel (3.21), dabei sind I_0^+ und σ_s fest aus dem vorherigen Fit.

Aus diesen beiden Fit- Prozeduren kann folgende Tabelle für die Querschnitte der Neutralisation und der Streuung für die hier betrachteten Energien der Primärteilchen aufgestellt werden. Da der Streuquerschnitt nur für diese bei der SNMS- Methode benutzte Streugeometrie gilt (s. Abbildung 3-5), bekommt σ_s einen Index *SNMS*. Ebenfalls aufgelistet sind der Faktor f und I_0^+ .

Tabelle 3-1: Querschnitte für die Streuung σ_S^{SNMS} und Neutralisation σ_N von Argon-Ionen in einem Argongas für Primärionenenergien zwischen 5 und 15 keV sowie die Faktoren I_0^+ und f .

$E_P [keV]$	$\sigma_S^{SNMS} [\text{\AA}^2]$	$\sigma_N [\text{\AA}^2]$	I_0^+	f
5	$7,4 \pm 0,4$	30 ± 3	$7,8 \pm 0,1$	$0,99 \pm 0,05$
8	$4,2 \pm 0,2$	35 ± 2	$13,9 \pm 0,3$	$0,92 \pm 0,02$
10	$3,6 \pm 0,2$	38 ± 3	$20,2 \pm 0,1$	$0,88 \pm 0,03$
12	$2,5 \pm 0,2$	43 ± 2	$17,8 \pm 0,1$	$0,87 \pm 0,02$
15	$1,5 \pm 0,1$	46 ± 2	$17,9 \pm 0,1$	$0,95 \pm 0,02$

Der Streuquerschnitt nimmt mit zunehmender Energie ab, bedingt durch die höhere Geschwindigkeit, mit der die Teilchen durch die Neutralisationsstrecke fliegen. Der Neutralisationsquerschnitt dagegen steigt mit wachsender Energie an. Das ist ungewöhnlich, denn sowohl experimentelle als theoretische Arbeiten zu Neutralisationsquerschnitten zeigen einen abnehmenden Querschnitt mit zunehmender Energie des Primärions [75-79].

Das gemessene Neutralteilchensignal kann nun folgendermaßen dargestellt werden:

$$S_{an} = f \cdot S^0(p) = f \cdot S_0^+ \exp(-2 \cdot 10^{21} \cdot \sigma_S \cdot p) \left[1 - \exp(-2 \cdot 10^{21} \cdot \sigma_N \cdot p) \right]$$

Die durchgezogenen Linien in Abbildung 3-8 sind in diesem Fall Funktionsgraphen nach obiger Formel, wobei alle Parameter aus Tabelle 3-1 stammen.

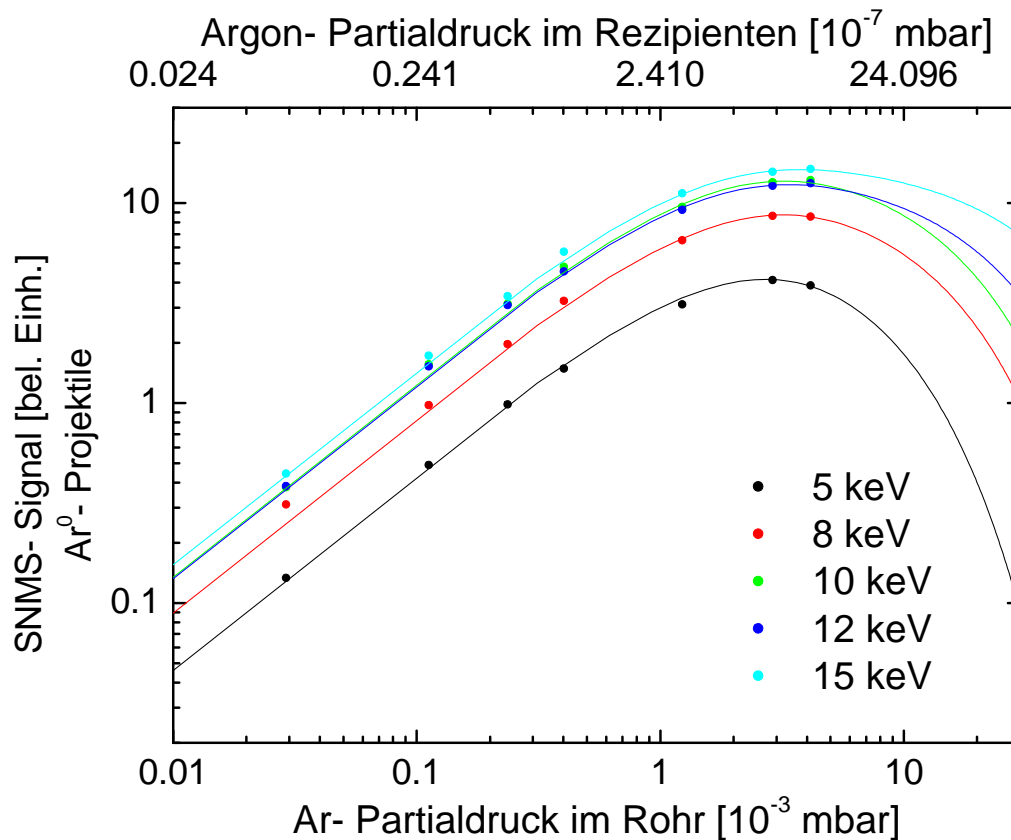


Abbildung 3-8: Verlauf des SNMS- Signals unter Neutralteilchenbeschuss aufgrund der zunehmenden Neutralisation mit steigendem Druck im Rohr.

Bei hohem Druck macht sich die Streuung aus dem Strahl heraus bemerkbar, das Signal geht durch ein Maximum bei etwa $3 \cdot 10^{-3}$ mbar und nimmt dann wieder ab.

Schließlich kann nun die Neutralisationseffizienz als Funktion des Drucks dargestellt werden. Dazu werden die Messdaten $1/f \cdot (S_{ar}/S_{aus})$ aufgetragen und die Funktionsgraphen gemäß Formel (3.22) mit den Werten aus Tabelle 3-1 eingezeichnet (Abbildung 3-9).

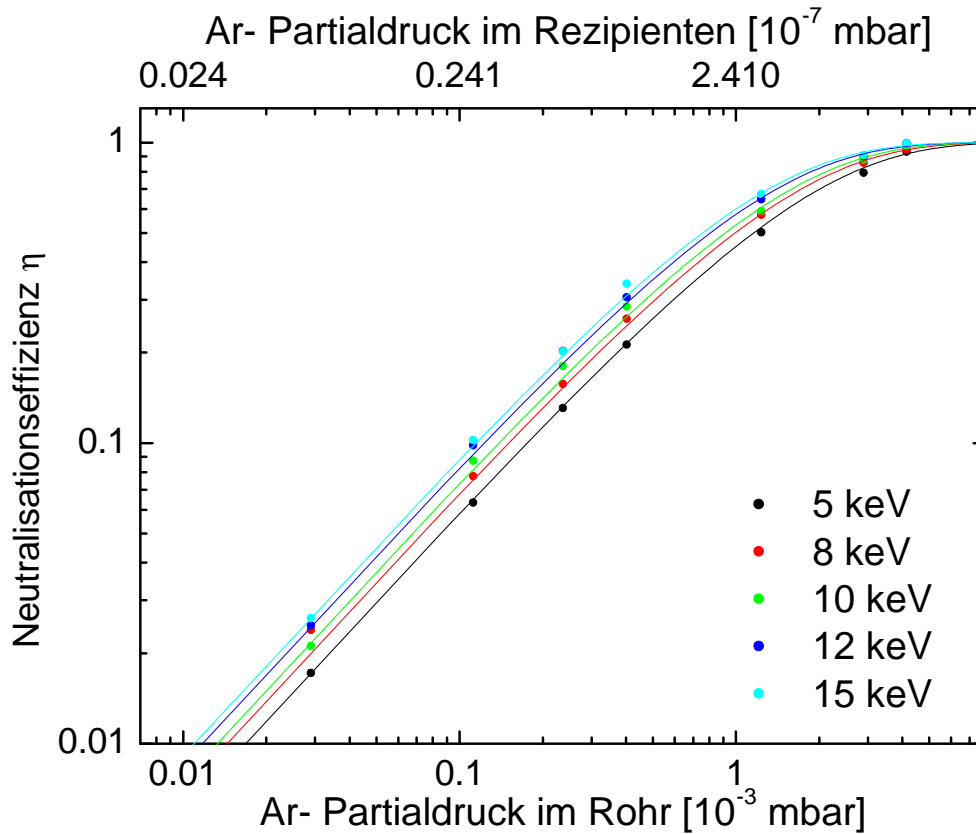


Abbildung 3-9: Neutralisationseffizienzen für Argonionen, die sich durch ein 80 mm langes Rohr mit dem Argondruck p bewegen.

Nennenswerte Effizienzen von über 10% werden ab einem Druck größer 10^{-4} mbar erreicht, was einen moderaten Druckanstieg im Rezipienten auf größer $2 \cdot 10^{-8}$ mbar zur Folge hat. Für alle Energien gilt, dass die Effizienz bei dem höchsten Druck nahezu Eins ist. Darin sind Streueffekte nicht berücksichtigt. Bei Verwendung einer Blende im Strahlengang muss diese aber berücksichtigt werden, wenn bei hohem Druck Experimente gemacht werden. Das wird auch anhand Abbildung 3-8 deutlich, denn dort nimmt das SNMS- Signal unter Neutralteilchenbeschuss nicht stetig zu, sondern geht durch ein Maximum.

Die verschiedenen Streugeometrien bei den SNMS- und MIM- Experimenten führen dazu, dass bei der Bestimmung des Ionen- bzw. Neutralteilchenstroms für die MIM- Experimente folgende Formel angewendet werden:

$$\begin{aligned}
 I^+(p) &= I_0^+ \cdot \exp\left(-2 \cdot 10^{21} \left(\sigma_S^{MIM} + \sigma_N\right) \cdot p\right), \\
 I^0(p) &= I_0^+ \cdot \exp\left(-2 \cdot 10^{21} \cdot \sigma_S^{MIM} \cdot p\right) \cdot \eta(p) \\
 &= I_0^+ \cdot \exp\left(-2 \cdot 10^{21} \cdot \sigma_S^{MIM} \cdot p\right) \cdot \left[1 - \exp\left(-2 \cdot 10^{21} \cdot \sigma_N \cdot p\right)\right]
 \end{aligned} \tag{3.24}$$

Der Streuquerschnitt σ_s^{MIM} für die Experimente mit den MIM- Kontakten ist zunächst einmal unbekannt. Die Streugeometrie bei einer Ionenstrommessung auf die gesamte Probe als Funktion des Argon- Partialdrucks ist identisch mit der Streugeometrie bei den MIM- Experimenten. Eine Ionenstrommessung wird indirekt mit einem Digitalmultimeter durchgeführt. Das Multimeter wird auf Spannungsmessung gestellt und hat damit einen hohen Innenwiderstand von $10\text{ M}\Omega$. Gemeinsam mit der gesamten Probe liegt das Multimeter auf einer Bias- Spannung. Geladene Teilchen, die sich auf die Probe zu oder von ihr weg bewegen, führen zu einem Spannungsabfall über dem Innenwiderstand des Multimeters, der proportional zum Strom ist. Die Beschaltung ist üblicherweise in der Art, dass positive Teilchen, die auf die Probe treffen, positiv gezählt werden. Die von den Primärionen ausgelösten Elektronen können die Probe aufgrund der angelegten Bias- Spannung nicht verlassen, ebenso wenig negative Sekundärionen. Positive Sekundärionen dagegen können die Probe verlassen und so ein negatives Messsignal erzeugen, aber die Ionisierungswahrscheinlichkeit ist im Bereich $1 \cdot 10^{-3}$ (Kapitel 4.3), so dass dieser Effekt vernachlässigbar ist. Neutralteilchen können auf diese Weise nicht gemessen werden, wenn sie auf die Probe treffen führt es zu keinem Spannungsabfall (abgesehen von Effekten geladener Sekundärteilchen).

Der mit dem Multimeter gemessene Ionenstrom bei ausgeschalteten Ablenkplatten und einer Bias- Spannung von $+150\text{ V}$ ist in Abbildung 3-10 gezeigt. Es treffen sowohl Ionen als auch Neutralteilchen auf die Probe. Die Neutralteilchen führen nur indirekt in Form von ausgelösten Sekundärelektronen und zerstäubten Sekundärionen zu einem messbaren Signal. Da die Probe auf einer positiven Bias- Spannung liegt, können die negativen Werte nur Elektronen hervorrufen, die auf die Probe treffen. Sind zusätzlich noch die Ablenkplatten eingeschaltet (-2 kV), so ist der gemessene Strom bei jedem Druck negativ und wird mit zunehmendem Druck betragsmäßig größer. Es ist schwierig, eindeutig den Ursprung dieser Elektronen festzustellen. Entweder werden sie am Rand der Blende ausgelöst und auf die Probe beschleunigt (die Ablenkplatte liegt auf negativer Spannung), oder der Teilchenstrahl wird durch Streuung so weit aufgeweitet, dass er auf die Extraktionselektrode des Massenspektrometers trifft und dort Elektronen auslöst. Ohne Bias- Spannung besteht nicht die Gefahr, Elektronen „anzusaugen“, allerdings sind dann die Strommessungen durch austretende Elektronen aus der Probe verfälscht. Eine Messung in einem Faradaycup ist auch mit Problemen behaftet, weil die Streuung dazu führen kann, dass Teilchen nicht mehr in den Faradaycup eintreten sondern am Rand oder gar außerhalb auftreffen.

Gefittet werden daher nur die ersten 5 Messpunkte nach Formel (3.24), wobei der Neutralisationsquerschnitt aus Tabelle 3-1 stammt. Denn der Neutralisationsquerschnitt kann aus den SNMS- Experimenten gut bestimmt werden, der Streuquerschnitt fällt bei der Bestimmung von σ_N heraus. Außerdem hängen die

σ_N nicht von der Mess- und Strahlgeometrie ab. Für die Energien 6,7,9,11,13 und 14 keV werden die Werte für σ_N interpoliert. Diese Neutralisationsquerschnitte aus den SNMS- Experimenten werden nun benutzt, um die Strommessung zu interpretieren und aus diesen effektive Streuquerschnitte σ_s zu bekommen, welche für die MIM- Experimente relevant sind. Für die Energien 5 bis einschließlich 9 keV ist es nicht nötig, den Streuquerschnitt während des Fits einzuschränken. Ab 10 keV ergibt sich ohne Einschränkung ein negativer Wert für den Streuquerschnitt. Daher wird er auf eine untere Grenze von $1 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2$ begrenzt. Aufgrund der Unsicherheit in der Strommessung wird der Neutralisationsquerschnitt nicht geändert.

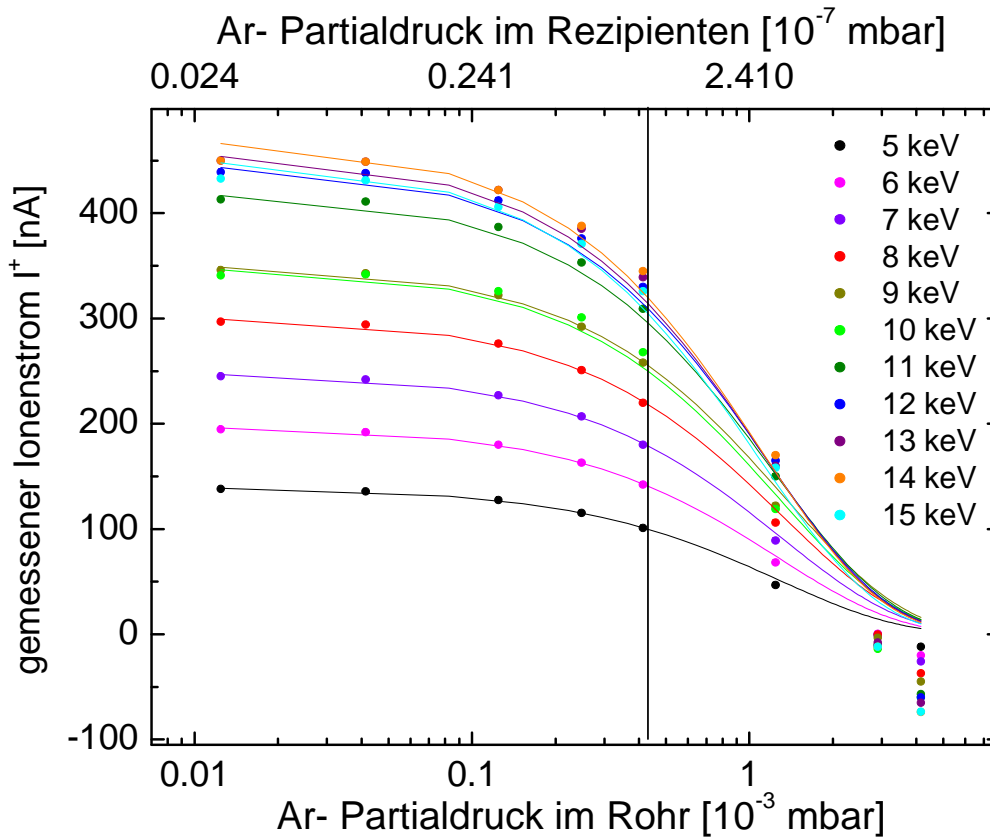


Abbildung 3-10: Gemessener Ionenstrom auf die Probe als Funktion des Argondrucks. Die durchgezogenen Linien sind Fitfunktionen nach Formel (3.24). Die vertikale Linie zeigt das Ende des Fitbereichs.

Es entsteht der Eindruck, dass die Abweichungen der Messpunkte von der Fitkurve energieabhängig sind. Das ist aber nicht der Fall. Es liegt vielmehr am Absolutwert der Ströme, der mit steigender Energie größer wird. Bei 5 keV zum Beispiel ist der negativste Wert etwa -10, also nur 7% des Anfangswertes. Bei 15 keV ist der negativste Wert etwa -74, was schon knapp 20% des Anfangswertes entspricht. Mit zunehmendem Strom, d. h. mit steigender Energie, gelangen immer mehr Elektronen auf die Probe und verfälschen so stärker die Daten.

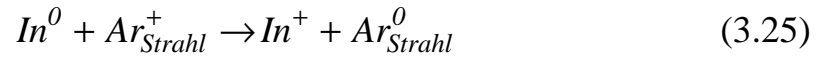
Es muss beachtet werden, dass selbst kleine Abweichungen der Messpunkte von der theoretischen Kurve den Neutralteilchenstrom $I^0 \propto 1 - \exp(-\sigma_N p)$ leicht um einen Faktor zwei verfälschen können. Dazu ein Beispiel: ist für einen bestimmten Druck der theoretische Wert für den Exponenten 0,95 und der gemessene 0,97, so ist I^0 im ersten Fall $\propto 0,05$ und im zweiten Fall nur noch $\propto 0,03$.

Tabelle 3-2: Streuquerschnitte für die Streugeometrie, wie sie bei den MIM- Experimenten herrscht (σ_N aus Tabelle 3.1).

$E[keV]$	$\sigma_N [\text{\AA}^2]$	$\sigma_S^{MIM} [\text{\AA}^2]$
5	30	9
6	32	7
7	33	5
8	35	2,6
9	37	0,15
10	38	$< 0,1$
11	41	$< 0,1$
12	43	$< 0,1$
13	44	$< 0,1$
14	45	$< 0,1$
15	46	$< 0,1$

Der Streuquerschnitt im Falle der MIM- Messungen ist für alle Energien kleiner als der Neutralisationsquerschnitt. Zu vernachlässigen ist der Streuquerschnitt für Energien größer 8 keV.

Es gibt noch einen weiteren Effekt, der zur Neutralisierung des Argonionenstrahls vor der Oberfläche führen kann. Das ist die Wechselwirkung des Ionenstrahls mit zerstäubten Neutralteilchen einige Mikrometer vor der Oberfläche. Dabei handelt es sich um einen nichtresonanten Elektronentransfer in streifenden Gasphasen- Stößen der zerstäubten Neutralteilchen mit dem ankommenden Ionenstrahl. Franzreb et al. [80] beobachteten diesen Prozess bei der Bildung von Mo_2 - Dikationen unter Ar^+ - Ionenbeschuss eines Molybdän-Festkörpers. Die Bildungswahrscheinlichkeit dieser doppelt geladenen Moleküle steigt mit zunehmender Primärionenstromdichte. In diesen hier beschriebenen Experimenten könnte der Mechanismus dann folgendermaßen aussehen:



Da hier bei den hohen Energien die Primärionenstromdichte am größten ist, ist dieser Effekt am stärksten bei den hohen Energien. Das hat nun zwei Konsequenzen: erstens kommen bei hoher Energie mehr Neutralteilchen auf die Oberfläche als nach der Neutralisationseffizienz bestimmt. Zweitens kann es dazu führen, dass die Ionisierungswahrscheinlichkeit steigt, denn die zerstäubten Indium- Atome werden dabei ionisiert. Wie im nächsten Kapitel gezeigt wird, steigt die Ionisierungswahrscheinlichkeit nicht sehr stark mit zunehmender Energie, so dass letzteres nur ein kleiner Effekt sein kann.

4 Ionisierungswahrscheinlichkeiten

Für den Fall reiner Metalle befinden sich im Fluss zerstäubter Teilchen überwiegend neutrale Atome, Moleküle und Cluster. Ein Teil derer wird während des Emissionsprozesses ionisiert. Das gibt unter anderem Aufschluss über die elektronischen Anregungen im Festkörper. Die Sekundärionen- Emission wird beschrieben durch die partielle Sekundärionenausbeute Y_X^\pm , die die mittlere Anzahl zerstäubter Ionen pro einfallendes Primärteilchen beschreibt (positive Ionen (+), negative Ionen (-)). Die Sekundärionenausbeute hängt von der partiellen Zerstäubungsausbeute Y_X und der Ionisierungswahrscheinlichkeit α_X^\pm ab, die die Effizienz der Ionisierung beschreibt und folgendermaßen bestimmt wird:

$$\alpha_X^\pm = \frac{Y_X^\pm}{Y_X} \quad (4.1)$$

Um die Ionisierungswahrscheinlichkeit experimentell zu messen, benötigt man quantitative Informationen über den Fluss zerstäubter Sekundär -Neutralteilchen (SNMS) und -Ionen (SIMS). Dazu werden die Flüsse zerstäubter Neutralteilchen und Ionen unter identischen experimentellen Bedingungen bestimmt. Das bedeutet insbesondere, dass in beiden Fällen die Ausschnitte aus der Winkel- und Energieverteilung der detektierten Teilchen identisch sind sowie die Transmission und Nachweiswahrscheinlichkeit des Massenspektrometers. Der einzige Unterschied zwischen SIMS und SNMS ist, dass der Nachionisationslaser im Falle der SIMS- Messung aus und im Falle der SNMS- Messung an ist. Die Nachionisationseffizienz oder -Wahrscheinlichkeit α_X^{NI} wird quantitativ durch die Messung des Sättigungsverhaltens bei Einphotonenionisation bestimmt. Dabei wird das SNMS- Signal als Funktion der Laserleistung gemessen. Kommt es bei weiterer Erhöhung der Laserleistung zu keinem weiteren Signalanstieg mehr, so ist das SNMS- Signal gesättigt: alle Teilchen im sensitiven Volumen des Massenspektrometers werden ionisiert. Da das Zerstäubungs- und Ionisationsereignis in den SNMS- Experimenten getrennt sind, kann α^+ dann durch einfache Division des SIMS- Signals durch das gesättigte SNMS- Signal bestimmt werden.

4.1 Experimenteller Ablauf

Ein gepulster Ionenpuls der zeitlichen Dauer von $5\ \mu\text{s}$ trifft auf eine Indiumprobe und löst dort durch den Zerstäubungsprozess Sekundärteilchen aus. Der $5\ \mu\text{s}$ lange Ionenpuls stellt sicher, dass Sekundärteilchen aller Geschwindigkeiten im sensitiven Volumen des Massenspektrometers sind. Die Sekundär-Neutralteilchen werden mit einem ebenfalls gepulsten Excimer-Laser der Wellenlänge $193\ \text{nm}$ ($6,4\ \text{eV}$ Photonenenergie) nachionisiert. Indium wird aufgrund der zur Verfügung stehenden Photonenenergie ausgewählt, da Indium mit einer relativ niedrigen Ionisierungsenergie von $5,8\ \text{eV}$ mit einem Photon nachionisiert werden kann. Die räumlichen Ausmaße des Laserstrahls sind so gewählt, dass sie das sensitive Volumen des Massenspektrometers möglichst gleichmäßig ausleuchten. Er befindet sich $1\ \text{mm}$ über der Probenoberfläche und der Laserfokus ist $20\ \text{mm}$ vom Probenmittelpunkt entfernt. Erst nach dem Ionisationsereignis wird an die Probe eine Hochspannung von $+2\ \text{kV}$ mit einem schnellen Behlke-Schalter angelegt, so dass die positiven Sekundärionen und die nachionisierten Sekundärneutralteilchen in das Massenspektrometer beschleunigt und dort nach ihrer Masse separiert werden. Der Raum zwischen Probe und Extraktionselektrode ist bis zum Start des Extraktionspulses feldfrei, somit werden weder Sekundär-Ionen noch -Neutralteilchen in irgendeiner Art beeinflusst. Sie treffen am Ende ihrer Flugstrecke auf eine Microchannelplate und erzeugen dort einen Ladungspuls, der proportional zur Anzahl der auftreffenden Teilchen ist. Die Detektion erfolgt sowohl bei SIMS als auch bei SNMS in analoger Weise, das heißt das Stromsignal aus der Microchannelplate wird direkt ausgelesen. Die Einstellungen des Massenspektrometers sind wie folgt:

- Extraktionsspannung: $1550\ \text{V}$; Bremsspannung: $720\ \text{V}$; Reflexionsspannung: $1750\ \text{V}$; Linsenspannung: $635\ \text{V}$
- Microchannelplate: $1,85\ \text{kV}$ für alle Messungen; Ausnahme $2,2\ \text{kV}$ bei kleinen SIMS-Signalen. Der Verstärkungsfaktor zwischen beiden Einstellungen wird anhand von Massenpeaks bestimmt, die in beiden Fällen zu sehen sind und die Signale bei hoher Microchannelplate-Spannung werden auf die niedrige korrigiert.
- Zeitverhalten der Messung (vgl. Abbildung 2-9):
 $A=B-5\ \mu\text{s}$, $B=C-x\ \mu\text{s}$, $D=C-1,98\ \mu\text{s}$. x wird an die jeweilige Energie (Geschwindigkeit) der Projektile angepasst, so dass der Primärteilchenpuls unmittelbar vor Beginn des Laserpulses zu Ende ist. x variiert zwischen $5\ \mu\text{s}$ für $5\ \text{keV}$ und $3,3\ \mu\text{s}$ für $15\ \text{keV}$.

4.2 Massenspektren

SIMS- Spektren

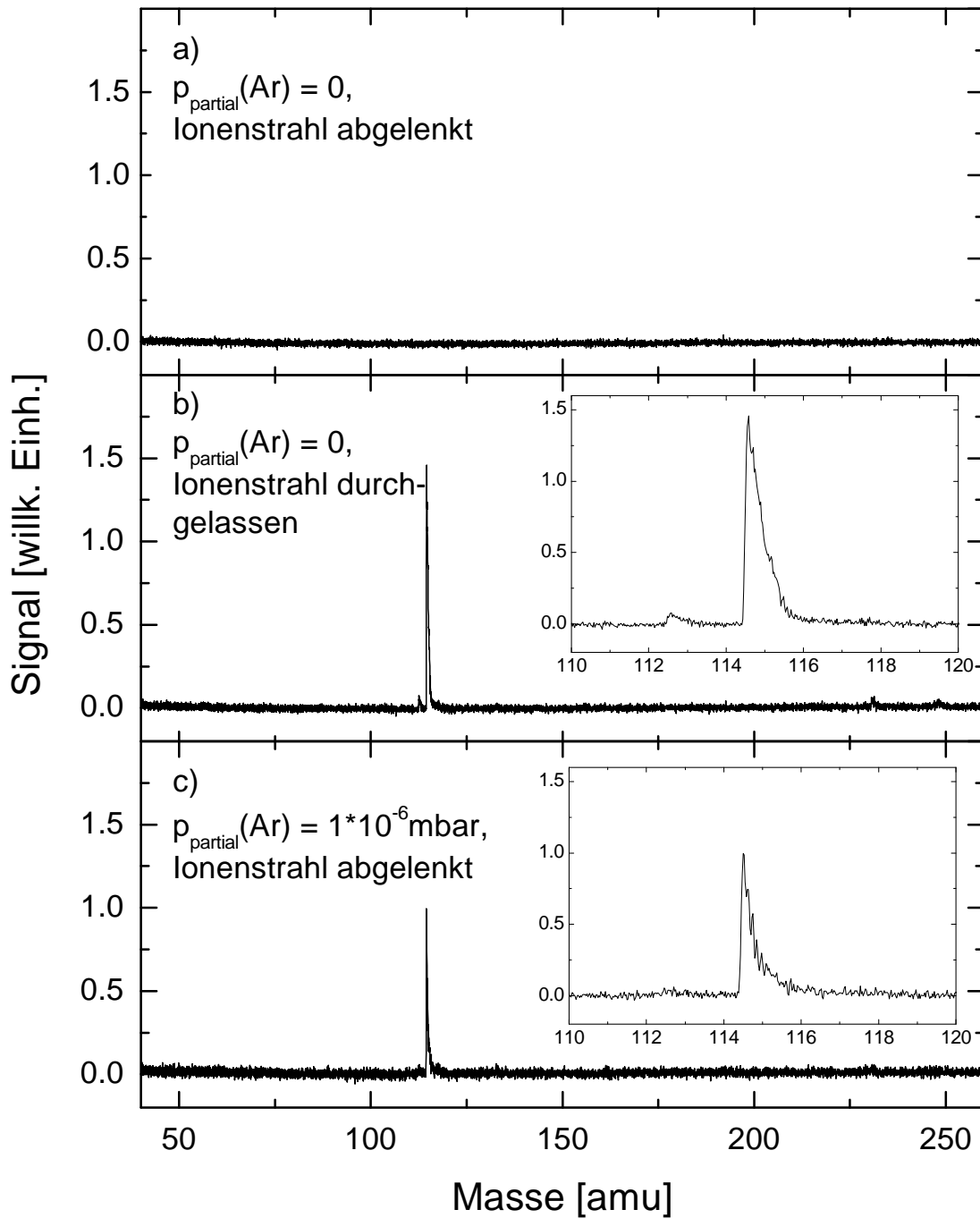


Abbildung 4-1: SIMS- Spektren einer Indium Probe für 15 keV Ar- Projektile. a): kein Beschuss, b): Ar^+ - Projektile, c): Ar^0 - Projektile. Die inneren Graphen sind Ausschnittsvergrößerungen.

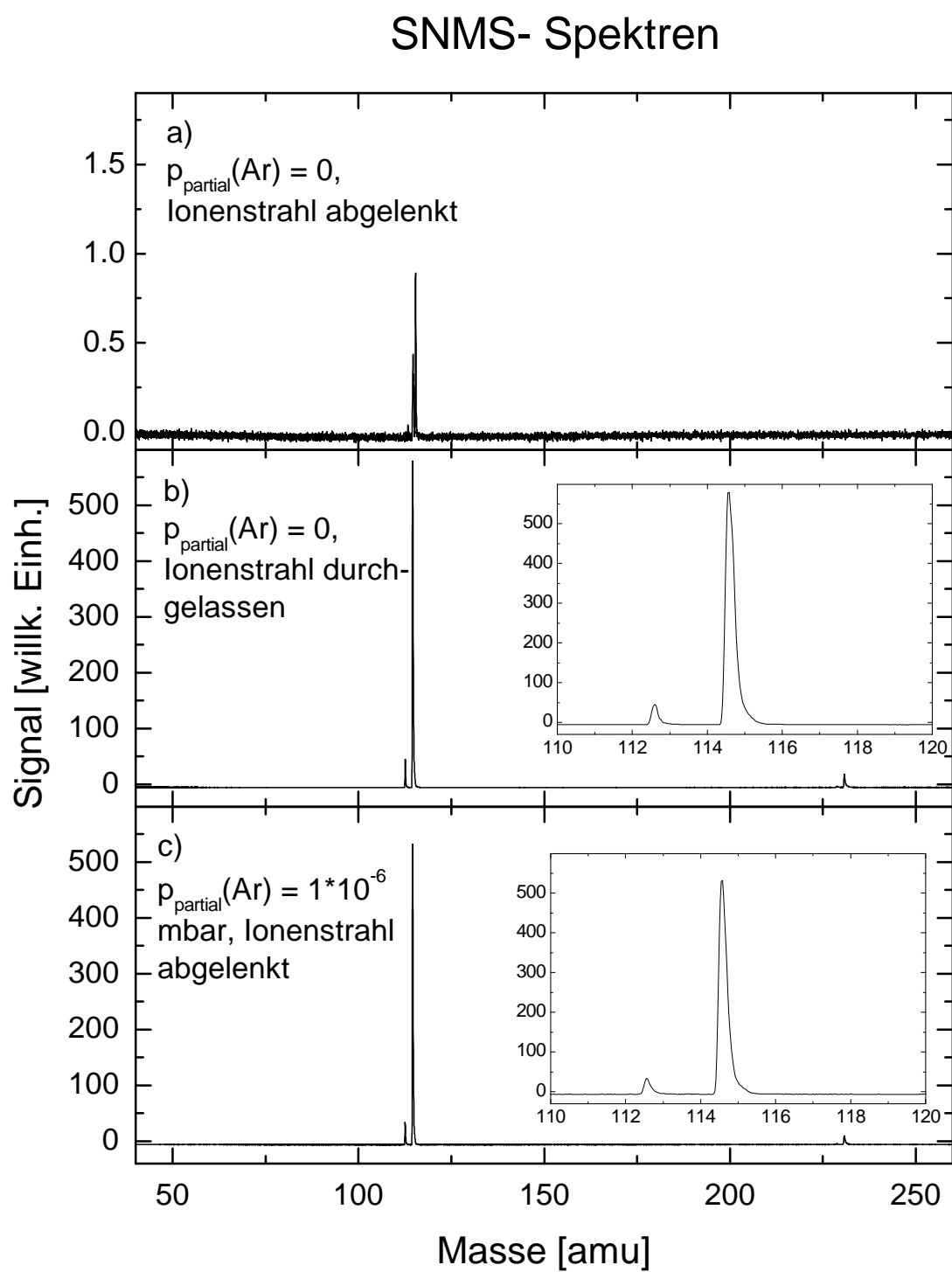


Abbildung 4-2: SNMS- Spektren einer Indium Probe für 15 keV Ar- Projektile. a): kein Beschuss, b): Ar^+ - Projektile, c): Ar^0 - Projektile. Die inneren Graphen sind Ausschnittsvergrößerungen.

Der Ladungspuls vom Microchannelplate wird über einen 50Ω - Widerstand ausgekoppelt und auf ein digitales Speicheroszilloskop gegeben, wo er als Funktion der Flugzeit nach einem Start- Triggerpuls (der durch den Extraktionspuls definiert ist) gespeichert wird. Durch Konversion der Flugzeit in die Masse der nachgewiesenen Teilchen wird auf diese Art ein SNMS- Massenspektrum generiert. Das SIMS- Spektrum wird auf die gleiche Art aufgenommen, nur bleibt der Nachionisationslaser ausgeschaltet und es werden nur die Sekundärionen registriert (Abbildung 4-1 bzw. Abbildung 4-2). Die Messungen finden bei einer Repetitionsrate von 10 Hz statt und ein Massenspektrum wird typischerweise über 1000 Ereignisse gemittelt.

In den Massenspektren sind die isotopenaufgelösten Signale des Indiumatoms bei 113 bzw. 115 atomaren Masseneinheiten zu erkennen. Das Isotopenverhältnis für Indium beträgt $3,7/96,3$, was hier richtig wiedergegeben wird. Bei der doppelten Masse ist zumindest in den SNMS- Spektren noch der In- Dimer zu erkennen. In Teil a) von Abbildung 4-1 und Abbildung 4-2 wird die Oberfläche im Prinzip überhaupt nicht mit Teilchen beschossen. Der Argon- Partialdruck im Neutralisationsrohr ist Null (der Restgasdruck im Rezipienten beträgt $3 \cdot 10^{-9}\text{ mbar}$) und die Ablenkplatten zur Ausblendung des Ionenstrahls sind eingeschaltet. Somit können keine neutralen Argon Projektile, die die Oberfläche erreichen könnten, erzeugt werden. Dennoch taucht im SNMS- Spektrum von Abbildung 4-2 a) ein kleiner Indium- Peak auf. Dieser wird durch Laserablation hervorgerufen, er ist auch bei ausgeschalteter Ionenquelle vorhanden. Im Vergleich zu Abbildung 4-2 b), wo der Ionenstrahl durchgelassen wird, ist dieses Signal jedoch fast 1000 Mal schwächer und somit zu vernachlässigen. In den Teilen b) der beiden Abbildungen ist der Argon Partialdruck im Neutralisationsrohr Null, der Ionenstrahl wird durchgelassen. Der Primärionenstrom beträgt etwa 500 nA . In Teil c) von Abbildung 4-1 bzw. Abbildung 4-2 wird die Indium Probe ausschließlich mit neutralen Argon- Atomen beschossen. Dabei herrscht im Rezipienten ein Druck von etwa $1 \cdot 10^{-6}\text{ mbar}$, d. h. im Neutralisationsrohr ist der Argon- Partialdruck etwa $4 \cdot 10^{-3}\text{ mbar}$. Hier ist anzumerken, dass die Primärströme bei der Bestimmung der Ionisierungswahrscheinlichkeiten keine Rolle spielen, wenn sie während der Aufnahme von SNMS- und SIMS- Spektrum konstant gehalten werden, was einfach zu erreichen ist. Die verbleibenden Ionen werden mit den Ablenkplatten aus dem Strahl herausgelenkt.

Einer etwas genaueren Analyse bedarf die Nachionisationswahrscheinlichkeit α_x^{NI} : die SIMS- Peaks sind breiter als die entsprechenden SNMS- Peaks. Das wird bei Normierung der Indium- Peaks auf ihr jeweiliges Maximum deutlich. In Abbildung 4-3 ist dies am Beispiel 15 keV für Ionen- und Neutralteilchenbeschuss gezeigt. Eine Integration des zweiten Indium- Isotops liefert sowohl für Ionen- als auch für Neutralteilchenbeschuss ein Verhältnis zwischen den SIMS- und SNMS- Peaks von $1,5$. Das bedeutet, dass der Laser das sensitive Volumen nicht komplett ausgeleuchtet hat, quantitativ beträgt die Sättigung

nur 66%. Ursache dafür ist der „Mismatch“ zwischen Laserstrahlprofil und sensitivem Volumen des Massenspektrometers. Das kann korrigiert werden, indem die SNMS- Signale mit dem Faktor 1,5 multipliziert werden, und zwar für alle hier betrachteten Primärteilchenenergien.

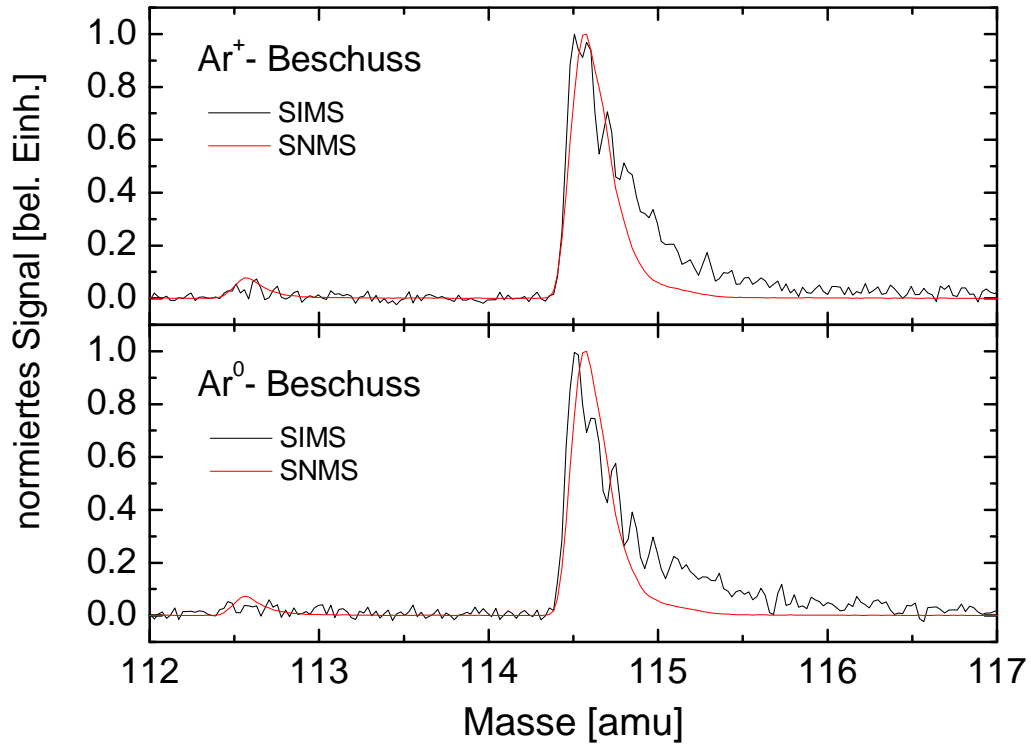


Abbildung 4-3: Normierte SIMS- und SNMS- Spektren für 15 keV Ionen- und Neutralteilchenbeschuss.

Mit dieser Korrektur ist es nun möglich, die Ionisierungswahrscheinlichkeit α^+ der zerstäubten Indium- Atome aus den SIMS- und SNMS- Signalen zu bestimmen:

$$\alpha^+ = \frac{S_{SIMS}}{1,5 \cdot S_{SNMS} + S_{SIMS}} \quad (4.2)$$

Im Nenner steht hier das Gesamtsignal aus SIMS und SNMS, denn von den hier gezeigten SNMS- Spektren ist zuvor das SIMS- Signal abgezogen worden⁷. Aufgrund der verschiedenen Größenordnungen der SIMS- und SNMS- Spektren kann aber auch S_{SIMS} im Nenner weggelassen werden.

⁷ Bei eingeschaltetem Laser werden sowohl Sekundärneutralteilchen als auch Sekundärionen detektiert.

4.3 α^+ für Ar^+ - und Ar^0 - Projektile

In einer Messreihe wird der Argon Partialdruck Druck im Neutralisationsrohr systematisch erhöht und es werden jeweils die SNMS- und SIMS-Spektren aufgenommen, je einmal mit und einmal ohne angelegte Spannung an den Ablenkplatten. So erhält man als Funktion des Argon- Partialdrucks aus den Messungen mit eingeschalteten Ablenkplatten die SNMS- und SIMS- Spektren für Neutralteilchenbeschuss und aus der Differenz der Messungen ohne und mit angelegter Ablenkspannung die SNMS- und SIMS- Spektren für Ionenbeschuss. Hier muss im Prinzip der Faktor f noch berücksichtigt werden, er ist aber später bei der Bestimmung der Ionisierungswahrscheinlichkeit nicht mehr wichtig, denn durch die Division von SIMS- Signal durch das SNMS- Signal kürzt er sich heraus. Deshalb wird hier nicht auf diesen Faktor f eingegangen. Eine solche Messreihe ist in Abbildung 4-4 gezeigt. Zur genauen Bestimmung der Ionisierungswahrscheinlichkeiten α^+ werden die Signale S der beiden Indium-Isotope in den SNMS- und SIMS- Spektren integriert und nach Formel (4.2) berechnet.

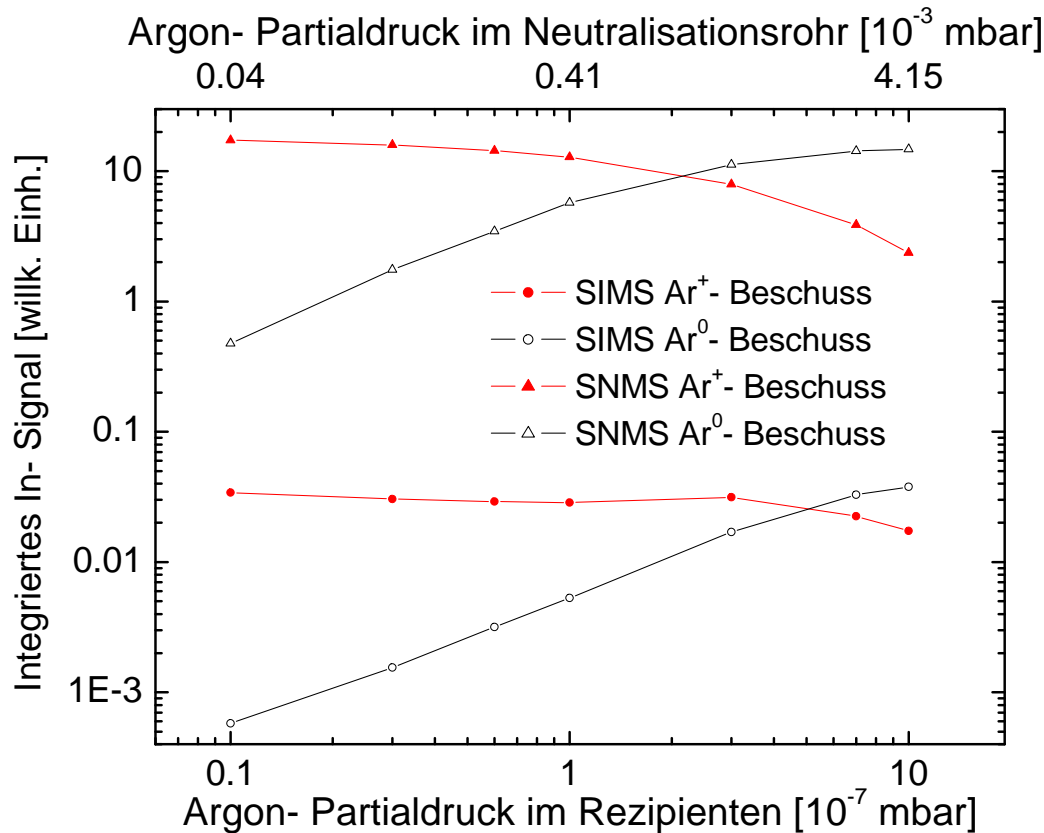


Abbildung 4-4: SIMS- und SNMS- Spektren einer Indium Probe für 15 keV Argon Beschuss in Abhängigkeit des Argon Partialdrucks im Neutralisationsrohr.

Mit zunehmendem Druck im Neutralisationsrohr steigt die Neutralisationseffizienz und damit das SNMS- und SIMS- Signal unter Neutralteilchenbeschuss. Dementsprechend sinken die Signale unter Ionenbeschuss. Es ist jedoch hier schon zu erkennen, dass sich die Ionisierungswahrscheinlichkeit der zerstäubten Indium Atome mit zunehmendem Druck im Rezipienten ändert, denn die Differenz aus SNMS- und SIMS- Signal unter Ar^0 - und Ar^+ - Beschuss ist nicht konstant, sie ändert sich mit zunehmendem Druck. Man erkennt auch, dass eine weitere Erhöhung des Druckes keinen weiteren Anstieg des Signals unter Neutralteilchenbeschuss zur Folge hat.

Die Ionisierungswahrscheinlichkeit ergibt sich gemäß Formel (4.2) als Verhältnis des SIMS- Signals zum Gesamtsignal. Dies wird nun für jeden eingestellten Druck durchgeführt und als Resultat erhält man die Ionisierungswahrscheinlichkeit zerstäubter Indium Atome unter Ionen- bzw. Neutralteilchenbeschuss (Abbildung 4-5). Der Abbildung ist zu entnehmen, dass die Ionisierungswahrscheinlichkeit unter Neutralteilchenbeschuss nur halb so groß ist wie die unter Ionenbeschuss. Der Grund dafür liegt vermutlich in der fehlenden potentiellen Energie des neutralen Argon Projektils und der damit fehlenden elektronischen Anregung. Die Werte der Ionisierungswahrscheinlichkeiten unter UHV- Bedingungen sind $6 \cdot 10^{-4}$ für Neutralteilchenbeschuss und $1,3 \cdot 10^{-3}$ für Ionenbeschuss. Es fällt auf, dass die Ionisierungswahrscheinlichkeit ab einem Druck größer als $1 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ ansteigt. Das kann an Verunreinigungen liegen, die zusammen mit dem Argongas in den Rezipienten eingelassen werden. Das Argongas selbst hat eine Reinheit von 99,99 %, so dass diese Verunreinigungen wahrscheinlich vom Inneren der Zuleitung kommen.

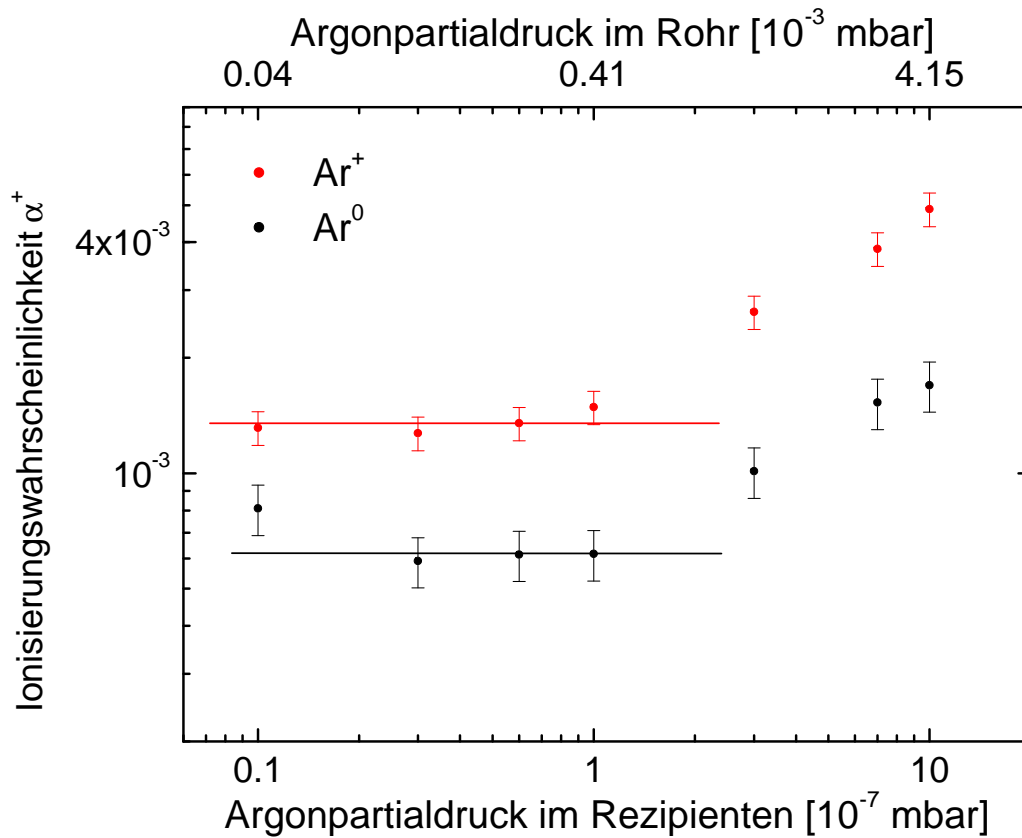


Abbildung 4-5: Ionisierungswahrscheinlichkeit zerstäubter Indium Atome unter 15 keV Ar^+ - bzw. Ar^0 - Beschuss als Funktion des Argon- Partialdrucks im Rezipienten.

Die eben diskutierte Messung für 15 keV Projektile ist auf die gleiche Art und Weise mit 5, 8, 10 und 12 keV Argon- Projektilen durchgeführt worden. Die Ionisierungswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit der kinetischen Energie des Projektils ist in Abbildung 4-6 für Ionen und neutrale Projektile dargestellt. Zum experimentellen Ablauf ist anzumerken, dass die Daten für 10, 12 und 15 keV an einem Tag durchgeführt worden sind. Am Ende der Messung bei 15 keV trat ein Kurzschluss in der Ionenquelle auf. Daraufhin wurde die Messung abgebrochen und der Kurzschluss entfernt. Am nächsten Tag wurden dann die Daten für 5 und 8 keV aufgenommen. Da mit der Messung bei 10 keV angefangen wurde, kann die Oberfläche der Probe noch mit Verunreinigungen aus dem Restgas kontaminiert sein. Das erklärt die im Vergleich zu 12 und 15 keV erhöhten Werte für die Ionisierungswahrscheinlichkeit. Der Sprung in den Daten zwischen 8 und 10 keV kann durch die Unterbrechung der Messung zustande kommen. Andere Fehlerquellen können ausgeschlossen werden: die Laserintensität wurde während der gesamten Messzeit gemessen und die Schwankungen betragen weniger als 1%. Es ist ebenfalls berücksichtigt, dass die niederenergetischen Ionen längere Zeit benötigen, um auf die Probe zu treffen. Dementsprechend ist das Timing des Experimentes angepasst worden und kann somit als Ursache für den

Sprung ebenfalls ausgeschlossen werden. Eventuelle Schwankungen im Primärionenstrom spielen bei der Bestimmung der Ionisierungswahrscheinlichkeit auch keine Rolle, solange sie nicht zwischen den unmittelbar nacheinander aufgenommenen SIMS- und SNMS- Spektren auftreten. Sättigung des Channelplates, was zu einem zu geringen SNMS- Signal führt und damit zu einer zu großen Ionisierungswahrscheinlichkeit, kann auch ausgeschlossen werden, die maximale Peak- Höhe in den Massenspektren übersteigt in allen Experimenten niemals 700 mV.

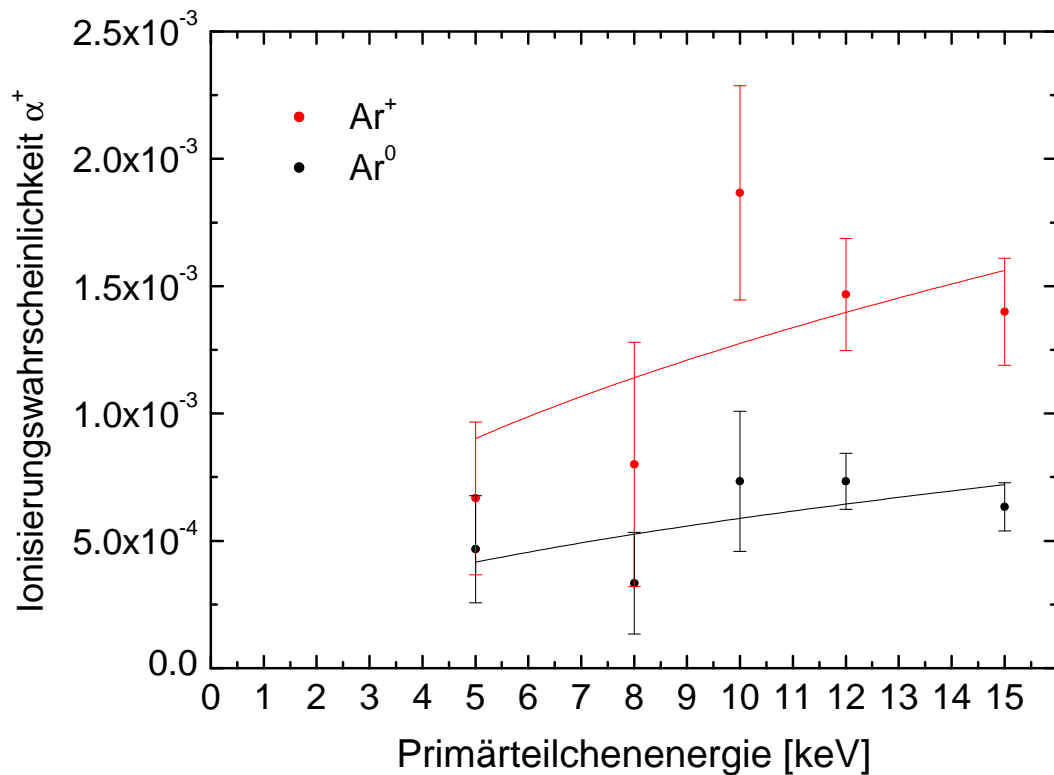


Abbildung 4-6: Ionisierungswahrscheinlichkeiten zerstäubter Indium Atome unter Argon Beschuss, aufgenommen für verschiedene Projektilenergien und Ladungszustände des Projektils.

Die relativen Werte der Ionisierungswahrscheinlichkeiten unter Ar^+ - und Ar^0 -Beschuss zeigen jedoch einen deutlichen Trend. So ist die Ionisierungswahrscheinlichkeit für Neutralteilchenbeschuss um einen Faktor zwei kleiner als unter Ionenbeschuss. Wenn das Ion als solches die Oberfläche erreicht, besitzt es noch potentielle Energie, die in den Festkörper eingebracht wird. Dadurch wird das Elektronensystem stärker angeregt und die zerstäubten Teilchen sind mit größerer Wahrscheinlichkeit elektronisch angeregt bzw. ionisiert.

Die durchgezogenen Linien in Abbildung 4-6 sind Funktionen proportional zur Wurzel der Energie, also zur Geschwindigkeit der Primärionen. Die Theorie der

elektronischen Anregung sagt im Falle der elektronischen Reibung eine Proportionalität des elektronischen Energieverlustes mit der Geschwindigkeit des Ions voraus. Im Rahmen der Fehlerbalken ist die Proportionalität gegeben und der Fit gibt die Messdaten am besten wieder. Bei einem linearen Fit oder einem konstanten Wert für die Ionisierungswahrscheinlichkeit zwischen 5 und 15 keV sind die Abweichungen größer. Die Ionisierungswahrscheinlichkeit ist also sensitiv auf die elektronische Anregung von Festkörpern und mit der Theorie der elektronischen Reibung vereinbar.

5 Metall-Isolator-Metall (MIM) Schichtsysteme

Zur Untersuchung der elektronischen Anregung eines metallischen Festkörpers durch Ionenbeschuss werden hier erstmalig Metall- Isolator- Metall (MIM) Schichtsysteme verwendet. Sie bestehen aus einer metallischen Grundelektrode, die auf ein Glassubstrat aufgedampft ist und in einem elektrochemischen Verfahren oxidiert wird und so die Isolatorschicht bildet. Anschließend wird darauf eine zweite metallische Deckelektrode aufgedampft.

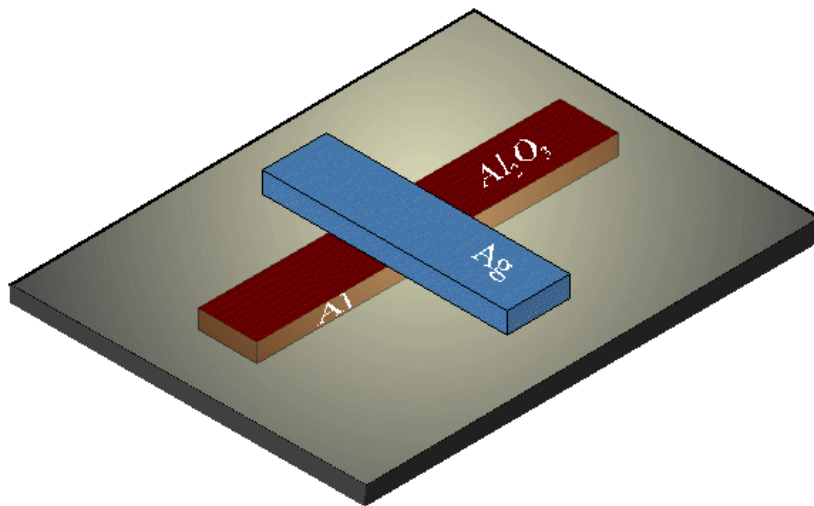


Abbildung 5-1: MIM- Kontakt bestehend aus Grundelektrode (Aluminium), Oxidschicht (Al_2O_3) und Deckelektrode (Ag). Der Überlapp der beiden Metallschichten definiert die aktive Fläche.

Die Grundidee beruht darauf, dass in der Deckelektrode im Zuge der durch den Ionenbeschuss ausgelösten Stoßkaskade angeregte, heiße Elektronen erzeugt werden. Diese heißen Elektronen können die Isolatorschicht erreichen und durch sie hindurch tunneln. Nachgewiesen werden die Elektronen als Tunnelstrom in der Grundelektrode. Der Vorteil dieser Methode gegenüber Experimenten zur kinetischen Elektronenemission, bei denen nur diejenigen Elektronen analysiert werden können, die genügend Energie haben um die Vakuumbarriere zu überwinden (bei Metallen typischerweise einige eV), liegt darin, dass es für die Elektronen in der Deckelektrode zusätzlich zur Vakuumbarriere auch eine Tunnelbarriere gibt. Diese kann sehr viel niedriger sein als die Vakuumbarriere und erlaubt deshalb die Untersuchung von schwach angeregten Elektronen.

5.1 Ex- Situ Herstellung der MIM- Schichtsysteme

Die MIM- Schichtsysteme werden am Institut für physikalische Chemie der Universität Duisburg- Essen am Campus Essen hergestellt. Sind die MIM- Kontakte vollständig dort präpariert, so waren die Proben während des Transports in unser Labor der Atmosphäre ausgesetzt und sie werden als ex- situ bezeichnet. Wird der letzte Schritt der Herstellung eines MIM- Kontakts, das Aufbringen der Silberschicht, von mir in der hier verwendeten Apparatur durchgeführt, so werden die Proben als in- situ bezeichnet.

Zunächst wird eine metallische Grundelektrode im Ultrahochvakuum auf ein Glassubstrat aufgedampft. Ein geeignetes Metall dazu ist Aluminium, da es eine extrem geringe Diffusion von Sauerstoff oder Wasser aufweist. Dadurch liegt die Wachstumsrate eines Oxidfilms bei weniger als 10 pm pro Tag [81]. Wird das Aluminium zum Oxidieren aus dem UHV an die Atmosphäre und in eine elektrochemische Umgebung gebracht, spielen der Korrosionswiderstand und die Langzeitstabilität eine wichtige Rolle. Als Glassubstrat dienen Mikroskopiergläser, die vor dem Einbau ins UHV im Ultraschallbad erst mit Schwefelsäure und nachfolgend mit Ethanol gereinigt werden. Nach dem Einbau in einen UHV- Rezipienten mit einem Druck von etwa $5 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ wird darauf polykristallines Aluminium mittels Elektronenstoßheizung aus einem Tantal- Tiegel aufgedampft. Die Depositionsrate beträgt dabei etwa 200 pm/s . Die Schichtdicke des Aluminiums wird zu $20\text{-}30 \text{ nm}$ eingestellt. Die Qualität der Aluminiumfilme wird mit Widerstandsmessungen überprüft [82]. Danach wird die Probe aus dem UHV genommen und elektrochemisch behandelt. In einer als Kapillare ausgebildeten Tröpfchenzelle wird das Aluminium anodisch oxidiert. Die Kapillare enthält als Elektrolyt eine Azetat Pufferlösung mit einem pH-Wert von 6,0. Ein Golddraht in der Kapillare wirkt als Gegenelektrode. Zwischen dem Golddraht und der Aluminium- Elektrode wird eine konstante Stromdichte eingestellt und dann die an der entstehenden Oxidschicht abfallende Spannung als Funktion der Zeit gemessen. Die jeweilige Spannung ist direkt proportional zur Oxidschichtdicke, die Proportionalitätskonstante ist der Film- Formfaktor. Der Prozess führt zu einer definierten Al_2O_3 Schicht auf dem Aluminium, die als Tunnelbarriere für die Elektronen wirkt. Die Schichtdicke der Al_2O_3 Schicht wird zu $2,5 \text{ nm}$ eingestellt. Aus mehreren solchen Experimenten wurde ein Film- Formfaktor von $1,6 \text{ nm/V}$ bestimmt. Eine detaillierte Beschreibung der anodischen Oxidation findet sich in [83]. Als letzter Schritt folgt dann das Aufbringen der polykristallinen Silber- Deckelektrode quer zur Aluminiumschicht. Die Deposition erfolgt aus einem Tantaltiegel mit einer Rate von 50 pm/s bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$. Die Schichtdicke des Silbers beträgt in

der Regel 20 nm . Die Aluminium- bzw. Silberelektroden haben standardmäßig jeweils eine Breite von 2 mm , so dass der eigentliche Tunnelübergang zwischen dem Aluminium und dem Silber eine aktive Fläche von $2 \times 2\text{ mm}$ aufweist. Später wurden auch noch MIM Schichtsysteme mit größeren, 5 mm breiten Elektrodenbahnen gefertigt. Sie wurden für die Experimente mit den Neutralteilchen benötigt, da hier der Ionen- bzw. Neutralteilchenstrahl eine Halbwertsbreite von etwa $2,5\text{ mm}$ hat (s. Tabelle 2-2). Standardmäßig werden drei Silberfilme nebeneinander auf einen oxidierten Aluminiumfilm aufgedampft.

5.2 Elektrische Kontaktierung im Vakuum

Um die Aluminium- bzw. Silberelektrode zu kontaktieren, werden Leitsilberbahnen auf das Glassubstrat aufgetragen und getrennt mit dem Silber bzw. Aluminium verbunden. Je eine Silberelektrode wird an beiden Enden kontaktiert um Widerstands- bzw. Leitfähigkeitsmessungen am Silber durchführen zu können. Die Aluminiumelektrode wird nur einfach kontaktiert. Alle drei Leitsilberbahnen werden dann zum Rand des Glassubstrates verlängert und das Glassubstrat wird mit Kupfertape auf den Probenhalter geklebt. Eine schematische Darstellung des Probenlayouts ist in Abbildung 5-2 gezeigt.

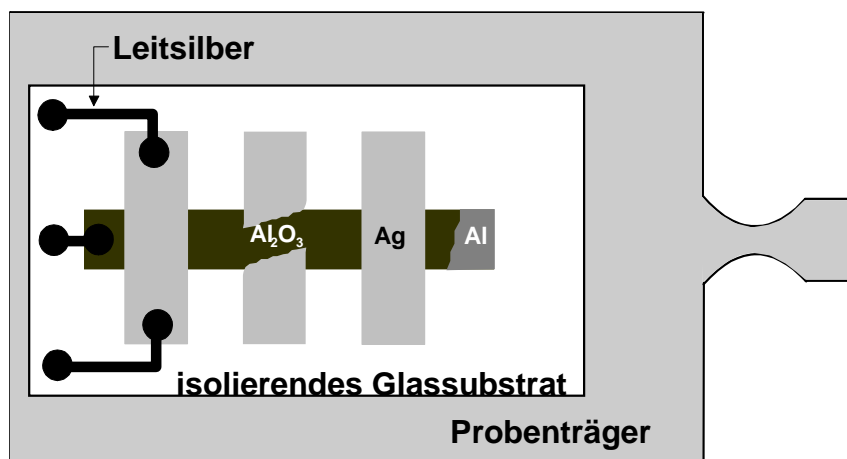


Abbildung 5-2: schleusbarer Probenträger und das darauf geklebte Glassubstrat mit dem MIM- Schichtsystem und den Leitsilberbahnen zur elektrischen Kontaktierung der einzelnen Elektroden im Vakuum.

Der auf diese Weise auf dem Probenträger präparierte MIM wird dann mit Hilfe eines Transferstabes über eine Probenschleuse in den eigens dafür konzipierten Probenhalter eingebracht. Der Probenhalter ist mit drei elektrisch isoliert aufgebauten Federdrähten versehen, die beim Einrasten des MIM Kontakts von oben

auf die Leitsilberpunkte greifen und so einen sicheren Kontakt herstellen. Die Federdrähte selbst sind mit teflon- isolierten Drähten verbunden, die über eine UHV- Stromdurchführung nach außen geführt werden. Widerstandsmessungen an den äußeren Kontakten der Stromdurchführung, bei denen lediglich ein leitender Probenhalter aus Edelstahl in Kontakt mit den Federn gebracht wurde, haben gezeigt, dass der Widerstand der Zuleitungen und der Kontaktübergänge unter 1Ω liegt.

5.3 Charakterisierung der MIM- Schichtsysteme

Der MIM- Kontakt ist elektronisch gesehen vergleichbar mit einer Kapazität parallel geschaltet zu einem Widerstand. Das Ersatzschaltbild dafür ist in Abbildung 5-3 gezeigt. Typische Werte für die Kapazität sind je nach aktiver Fläche des MIM- Kontakts 100 nF bis knapp unter $1\mu\text{F}$ und typische Widerstände zwischen den beiden Elektroden sind im $G\Omega$ - Bereich.

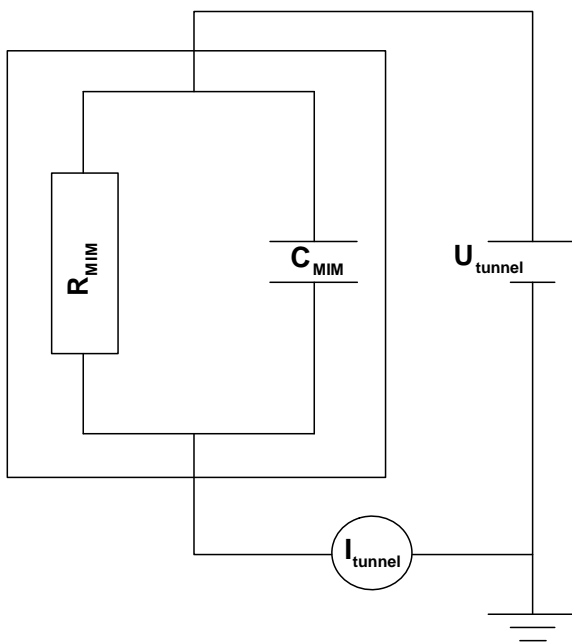


Abbildung 5-3: Vereinfachtes Ersatzschaltbild für den MIM und die Beschaltung zur Messung des Tunnelstroms I_t in Abhängigkeit der angelegten Tunnelspannung U_t zwischen den beiden Metall-Elektroden.

Die elektronischen Eigenschaften des MIM- Kontakts werden mit Hilfe der Kennlinien bestimmt. Die Aufnahme dieser Kennlinien während eines Experimentes ist wichtig, weil aus ihnen deutlich hervorgeht, ob sich die Oxidbarriere durch den Ionenbeschuss ändert. Das ist der Fall, wenn Primärionen bis in die Oxidbarriere vordringen und dort z. B. leitende Störstellen (Al^{3+} und O^{2-}) erzeugen. Die Wahrscheinlichkeit dafür steigt mit abnehmender Schichtdicke der Deckelektrode an. Rechnungen mit SRIM2003 [72,73] für eine Schichtdicke der Deckelektrode von 20 nm haben gezeigt, dass die mittlere Eindringtiefe von

10 keV Argon- Ionen in eine Silberschicht unter einem Einfallswinkel von 45° etwa 7 nm beträgt und die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen in die 20 nm entfernte Oxidbarriere eindringt, unterhalb von 0,1 % liegt. Durch den Zerstäubungsprozess wird jedoch Material von der Schicht abgetragen, deshalb wird bei jedem Experiment in regelmäßigen Abständen eine I/V - Kurve aufgenommen und diese auf Veränderungen kontrolliert. Die Implantation von (Edelgas-) Primärionen in die Deckelektrode selbst hingegen sollte keinen Einfluss auf die Tunnelströme haben, wie Baragiola für die Elektronenemission ins Vakuum gezeigt hat [13].

In dieser Arbeit ist mit zwei verschiedenen MIM- Layouts gearbeitet worden. In den ersten Experimenten betrug die aktive Tunnelfläche 2×2 mm. Als die Experimente mit den Neutralteilchen begonnen wurden, wurde die aktive Fläche auf 5×5 mm vergrößert, da der Neutralteilchenstrahl ein größeres Strahlprofil aufweist (s. Tabelle 2-2).

In Abbildung 5-4 sind dynamische I/V - Kurven für vier verschiedene MIM- Kontakte gezeigt. An die Silberelektrode wird gegenüber der Aluminiumelektrode eine um 0 V symmetrische Dreiecksspannung angelegt. Gleichzeitig wird der MIM- Strom an der Aluminiumelektrode gemessen. Die Messung der Kennlinien erfolgt mit dem Potentiostaten. Zu beachten ist, dass die Kennlinien bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten und verschiedenen aktiven Flächen der MIM- Kontakte aufgenommen wurden. In der Abbildung ist der MIM- Strom auf die aktive Fläche normiert, nicht aber auf die Scangeschwindigkeit⁸.

⁸ dann kann nicht mehr von einem Strom gesprochen werden

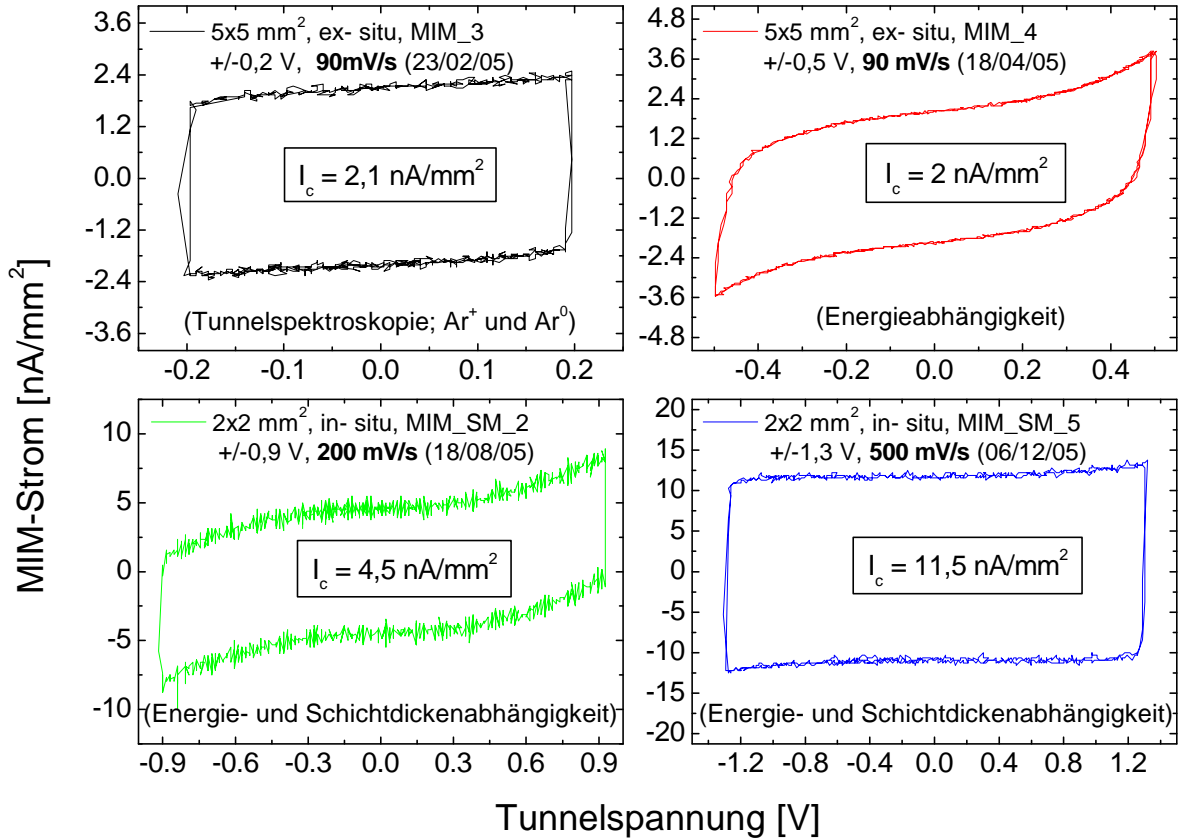


Abbildung 5-4: Kennlinien für verschiedene MIM- Kontakte. Es sind jeweils angegeben: aktive Fläche des MIM's, Art der Präparation, Name, maximale und minimale Tunnelspannung, Scangeschwindigkeit, Datum des Experimentes, kapazitiver Umladestrom I_c . In Klammern ist angegeben, welches Experiment an welchem MIM durchgeführt wird (Kapitel 7). Man beachte die unterschiedlichen Scangeschwindigkeiten und unterschiedlichen x- Achsen.

In allen Kurven ist eine Hysterese zu erkennen, die durch die Umladung der Kapazität des MIM- Kontakte verursacht wird. Der obere und untere Ast der Kurven haben einen konstanten Abstand von $2 \cdot I_c$, dem kapazitiven Umladestrom. Die Kapazität C_{exp} (normiert auf die Fläche des aktiven Bereichs des MIM- Kontakts) ergibt sich dann gemäß Formel (2.12) und der bekannten Scangeschwindigkeit. C_{exp} ist für diese vier Fälle in Tabelle 5-1 aufgelistet. Sie sind praktisch alle identisch.

Tabelle 5-1: Experimentell bestimmte Werte für die Kapazität von verschiedenen MIM- Kontakten.

Aktive Fläche, Probe	$C_{exp} \left[nF/mm^2 \right]$
$5 \times 5 \text{ mm}^2$, MIM_3	23
$5 \times 5 \text{ mm}^2$, MIM_4	22
$2 \times 2 \text{ mm}^2$, MIM_SM_2	23
$2 \times 2 \text{ mm}^2$, MIM_SM_5	23

Für einen Plattenkondensator mit einem Dielektrikum zwischen den beiden Platten (Fläche A , Abstand d) gilt für die Kapazität:

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \cdot \frac{A}{d}$$

$$\Rightarrow \epsilon_{r,exp} = \frac{C_{exp}}{\epsilon_0} \cdot \frac{d}{A} \quad (5.1)$$

Dabei ist die elektrische Feldkonstante $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$ und ϵ_r die dielektrische Permittivität des Isolatormaterials zwischen den Platten, in diesem Fall also Al_2O_3 . Für die dielektrische Permittivität folgt mit der experimentell bestimmten Kapazität und einer Oxidschichtdicke von $2,5 \text{ nm}$ ein Wert von $\epsilon_{r,exp} = 6,5$. Aus Impedanzmessungen an MIM- Kontakten folgt für die dielektrische Permittivität ein Wert von $\epsilon_r = 11\text{-}12$ [83]. Bei diesen Impedanzmessungen ist das Aluminium allerdings vor der elektrochemischen Behandlung elektropoliert worden, so dass kein natives Oxid auf dem Aluminium vorhanden ist. Die hier verwendeten MIM- Kontakte sind nicht elektropoliert worden, so dass neben dem elektrochemisch gebildeten Oxid durchaus auch noch 1-2 Monolagen natives Oxid vorhanden sein kann. Das kann zu einer veränderten dielektrischen Permittivität und damit zu einer anderen Kapazität führen.

Durch die Aufnahme dieser Kennlinien während eines Experimentes in regelmäßigen Abständen und Auswertung der Hysterese kann sichergestellt werden, dass sich die Kapazität und damit die dielektrische Permittivität durch Ionenbeschuss während dieses Experimentes nicht ändert.

Die um den Ladestrom I_C bereinigten Kennlinien sind für die Beispiele aus Abbildung 5-4 in der nächsten Abbildung gezeigt. In Teil a) ist die Auftragung linear, in Teil b) logarithmisch. In Teil a) ist die schwarze Kurve (MIM_3) kaum zu erkennen, da der Spannungsbereich nur von -0,2 bis 0,2 V ist.

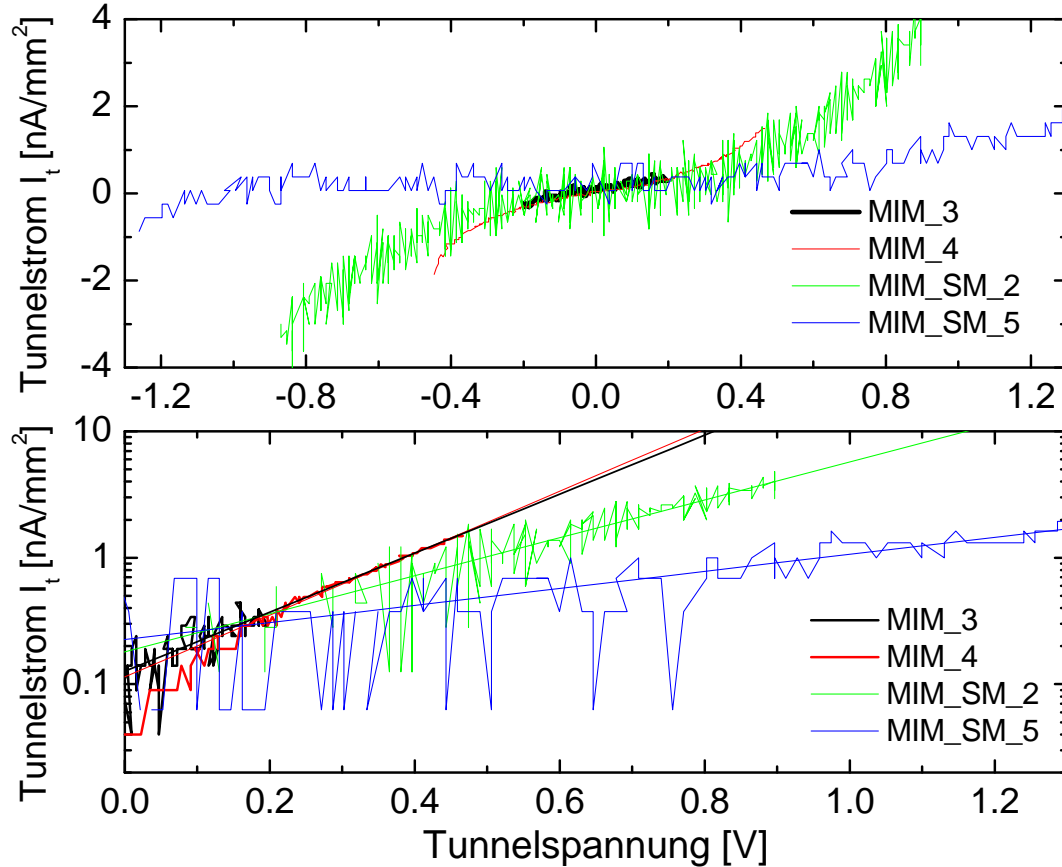


Abbildung 5-5: Tunnelstrom als Funktion der Tunnelspannung am Beispiel der MIM-Kontakte aus Abbildung 5-4; a) linear, b) logarithmisch.

In der logarithmischen Darstellung sind Exponentialfunktionen 1. Ordnung an die Messdaten angefügt (darstellungsbedingt ist in Teil b) nur der Bereich für positive Spannungen gezeigt). Der Tunnelstrom steigt bei den ex-situ präparierten MIM-Kontakten stärker mit zunehmender Tunnelspannung an (schwarze und rote Kurve) als bei den in-situ präparierten (grün und blau). Der Tunnelstrom bei MIM_SM_2 ist kleiner als bei MIM_SM_5. So wird deutlich, dass die Präparationsart zwar kaum einen Einfluss auf die kapazitiven Eigenschaften des MIM-Kontaktes hat (Tabelle 5-1), aber durchaus einen Einfluss auf den Tunnelstrom haben kann. Ein höherer Tunnelstrom kann z. B. durch eine vermehrte Anzahl von leitenden Störstellen (Al^{3+} und O^{2-}) im Oxid hervorgerufen werden. Das ist ein mikroskopischer Effekt. Makroskopisch, also auf die Kapazität bzw. die dielektrische Permittivität, hat die Präparationsart keinen Einfluss.

Die Barrierenhöhen des MIM- Kontakts lassen sich i. A. dort ablesen, wo in der logarithmischen Darstellung der Kennlinie eine Änderung in der Steigung der Exponentialfunktion zu erkennen ist ($\partial^2 \log(I) / \partial U_t^2 = 0$) [38]. Das ist bei keinem MIM- Kontakt aus Abbildung 5-5 der Fall. An diesen ausgezeichneten Punkten ist die Tunnelwahrscheinlichkeit stark erhöht, denn die Elektronen müssen wegen der Asymmetrie der Barriere nicht mehr durch die ganze Oxidschicht, die Tunnellänge reduziert sich also (Abbildung 1-4). Bei Raumtemperatur sollten keine größeren Spannungen als 2 V über der Oxidbarriere abfallen, da sie in dem Fall zerstört werden kann. Dazu sind Messungen bei tiefen Temperaturen erforderlich. Die Barrieren sind laut Tabelle 1-1 (diese Daten stammen aus Tieftemperaturmessungen) größer als 2 V, so dass die Tunnelbarrieren aus den Daten aus Abbildung 5-5 nicht bestimmt werden können.

6 Präparation der Silber- Deckelektrode in-situ

Aus den Experimenten mit den ex- situ präparierten MIM- Tunnelkontakten geht hervor, dass zuerst ein bis zwei aus der Atmosphäre adsorbierte Monolagen Verunreinigungen der Oberfläche abgetragen werden müssen, bevor die Tunnelströme konstant werden und so zuverlässige Messungen erlauben (siehe Kapitel 7.2). Des Weiteren sollen Messungen zur Abhängigkeit der Tunnelströme von der Deckelektrodenschichtdicke durchgeführt werden, um den Transport der heißen Elektronen zu studieren. In einem ersten Ansatz ist das schon geschehen (siehe Kapitel 7.3), indem mit einer dicken Schicht Silber angefangen wurde und diese Schicht dann sukzessive durch Zerstäubung abgetragen wurde. Jedoch können hier Zweifel an der Zuverlässigkeit der Messung aufkommen, da die Eigenschaften der Silberschicht durch den andauernden Ionenbeschuss verbunden mit dem Zerstäubungsprozess stark verändert werden könnten.

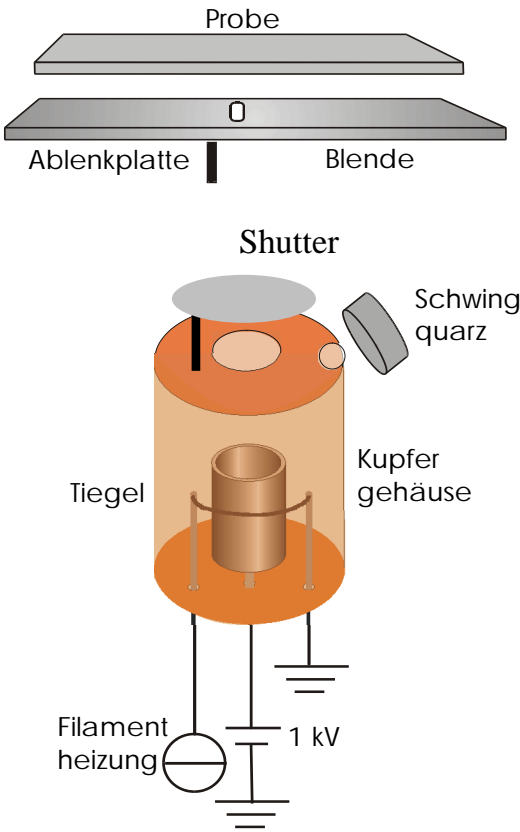
Im folgenden Kapitel soll gezeigt werden, wie die Silberschichten in-situ in einer neu aufgebauten Präparationskammer hergestellt werden. Von dieser Präparationskammer können die MIM- Kontakte dann unter UHV- Bedingungen in die Analysekanne transferiert werden, wo die Messungen zum beschussinduzierten Tunnelstrom vorgenommen werden. Die oxidierte Aluminium- Schicht wird zuvor wie gewohnt an Atmosphäre präpariert und durch die nun beschriebene Herstellung der MIM- Kontakte nicht verändert, denn die Al_2O_3 - Schicht ist an Atmosphäre sehr stabil.

6.1 Der Elektronenstrahlverdampfer

Zur Herstellung der Silberschichten auf der Al_2O_3 - Schicht wird das „physical vapor deposition“ (PVD) Verfahren im Ultrahochvakuum genutzt. Das zu verdampfende Material befindet sich in Form eines Drahtstückchens (Silber mit einer Reinheit von 99,99%) in einem Tantaltiegel, der auf einer Hochspannung von +1000 V liegt. Der Tiegel wird elektrisch isoliert mit einer Molybdändraht- Spirale befestigt. Der Molybdändraht muss mindestens einen

Durchmesser von $0,7\text{ mm}$ haben, sonst knickt der Draht bei Heizleistungen größer 20 W ein und es kommt zum Kurzschluss. Es muss ein Tantal Tiegel sein, bei Graphit- Tiegeln hat sich gezeigt, dass die Silberschichten dann mit Kohlenstoff verunreinigt sind. Um den Tiegel herum befindet sich ein Wolframdraht, der durch einen Strom von einigen Ampere zum Glühen gebracht wird. Die aus dem Draht austretenden Elektronen werden auf den Tiegel beschleunigt und heizen diesen durch Stöße so hoch auf, bis sich ein ausreichend hoher Dampfdruck gebildet hat und damit eine gewünschte Verdampfungsgeschwindigkeit erreicht wird. Um den Tiegel und den Draht herum befindet sich ein Kupfergehäuse mit einer Öffnung über dem Tiegel und einem Shutter darüber. Der Kupferblock wird mit Wasser gekühlt, damit er sich während des Verdampfens nicht durch die vom glühenden Draht ausgehende Wärmestrahlung aufheizt, was zu einer Erhöhung der Temperatur des Substrates führen kann. Eine schematische Zeichnung und typische Einstellungen sind in Abbildung 6-1 bzw. Tabelle 6-1 gezeigt.

Tabelle 6-1: Details des Elektronenstrahlverdampfers



Gehäuse	Kupfer, wassergekühlt
Tiegel	Tantal, mit Molybdändraht befestigt
Beschleunigungsspannung	1000 V
Heizdraht	Wolfram 99,95%, 0,2 mm Durchmesser
Heizstrom	4-6 A
Heizleistung	max.100W, typ. 20W
Druck	10^{-9} bis 10^{-7} mbar
Ablenkspannung	500 V

Abbildung 6-1: Elektronenstrahlverdampfer

Um Verunreinigungen des Silberdrahtes zu verhindern, die auch entscheidenden Einfluss auf die Qualität und Reinheit des späteren Silberfilms haben, wird der

Verdampfer durchgehend mit einer Leistung von 1 W betrieben. Die resultierende Temperatur ist noch unterhalb der Schmelztemperatur von Silber, aber Verunreinigungen aus dem Restgas dampfen ab.

Einige Millimeter vor dem Substrat befindet sich eine Schlitzblende mit den äußeren Abmessungen des gesamten Probenhalters und einem Schlitz von $2 \times 8\text{ mm}^2$. Vor dieser Blende ist zusätzlich eine Ablenkplatte montiert, die geladene Teilchen ablenkt und diese so nicht auf das Substrat gelangen können. Geladene Teilchen können unter Umständen beim Verdampfen entstehen und durch die Hochspannung des Tiegels auf die Probe beschleunigt werden. Mit maximal 1 keV kinetischer Energie würden dann ohne die Ablenkplatte positive Ionen das Schichtwachstum beeinflussen bzw. durch Zerstäubungsprozesse behindern.

Um die verdampfte Menge an Silber bzw. die resultierende Schichtdicke auf dem Substrat zu bestimmen, befindet sich seitlich an der Öffnung des Kupferblocks eine Schwingquarzwage der Firma tectra. Der Quarz schwingt mit seiner Resonanzfrequenz von 4 MHz und die Abscheidung von Material auf der goldbeschichteten Oberfläche des Quarzes führt zu einer Änderung der Resonanzfrequenz. Diese Änderung der Frequenz lässt sich, wenn die Dichte des entsprechenden verdampften Materials eingegeben wird, in eine Schichtdicke auf dem Quarz umrechnen. Das geschieht bereits im Gerät und angezeigt wird die Dicke der Schicht in Nanometer. Die Genauigkeit beträgt laut Hersteller $0,1\text{ nm}$ bei einem Tooling- Faktor von Eins. Der Tooling- Faktor gibt das Verhältnis zwischen Schichtdicke auf dem Quarz und der Schichtdicke auf dem Substrat an. Dieser Faktor ist abhängig von der Geometrie der gegenseitigen Anordnung von Schwingquarz und Substrat und muss regelmäßig bestimmt werden. Die Eichung des Quarzes erfolgt durch eine Bestimmung der Schichtdicke auf dem Substrat mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops. Dazu wird mit einem spitzen Gegenstand die frisch präparierte Schicht an einer Stelle durch Ritzen bis auf das Substrat abgetragen. Die Silberschicht ist im Vergleich zum Glassubstrat sehr weich, so dass wenig Kraft genügt und daher das Glas nicht beschädigt wird. So bildet sich eine scharfe Kante aus, die unter dem Rasterkraftmikroskop untersucht und vermessen werden kann. Durch vorheriges Ausmessen eines Standardgitters mit bekannter Höhe der Strukturen ist sichergestellt, dass die Höhenskala des Rasterkraftmikroskops korrekt eingestellt ist. Durch Vergleich der Schichtdickenanzeige auf dem Schwingquarzmonitor und der ausgemessenen Schichtdicke auf dem Substrat ergibt sich dann der Tooling-Faktor. Dieser kann im Gerät gespeichert werden. Der Faktor ist aber wie gesagt nur so lange gültig, wie keine Änderungen an der Geometrie vorgenommen werden. In der Praxis ist dies nicht gegeben, der Verdampfer und auch der Schwingquarz müssen regelmäßig ausgebaut werden. Sei es zu Reparaturzwecken, zum Nachfüllen des Verdampfers oder zum Austauschen der Schwingquarze. Deshalb wird der Schwingquarz nur zur groben Bestimmung der

Schichtdicke benutzt und die tatsächliche Schichtdicke wird nach jedem Experiment mit einem Rasterkraftmikroskop bestimmt (eine Ausnahme ist die *in-situ* Messung zur Schichtdickenabhängigkeit des ionenbeschussinduzierten Tunnelstroms, (Kapitel 7.3)).

Ein erstes Experiment mit dem in Eigenbau hergestellten Verdampfer beschäftigt sich mit dessen Stabilität. Dazu befindet sich der Quarz an der Stelle, wo normalerweise die Probe ist. Zunächst sind die Verdampferraten, also die Geschwindigkeit und Menge des verdampften Materials, bestimmt worden. Sie reichen von weniger als $0,1 \text{ nm/s}$ unterhalb von 8 W Heizleistung bis hin zu mehreren 10 nm/s bei Heizleistungen bis maximal 100 W . In Abbildung 6-2 ist exemplarisch für eine Heizleistung von 76 W die sich entwickelnde Schichtdicke auf dem Quarz als Funktion der Aufdampfzeit gezeigt. Die runden Symbole sind Messwerte und die durchgezogene Linie ist ein linearer Fit durch Null. Es wird deutlich, dass das Material im Tiegel sehr gleichmäßig verdampft und es keine Schwankungen gibt. Somit ist es nicht notwendig – wie zunächst angenommen – die Stromquelle für das Filament mit einem geregelten Netzteil und einer entsprechenden Steuerung des Heizstroms zu betreiben, um eine gleichmäßige Verdampfungsleistung zu gewährleisten.

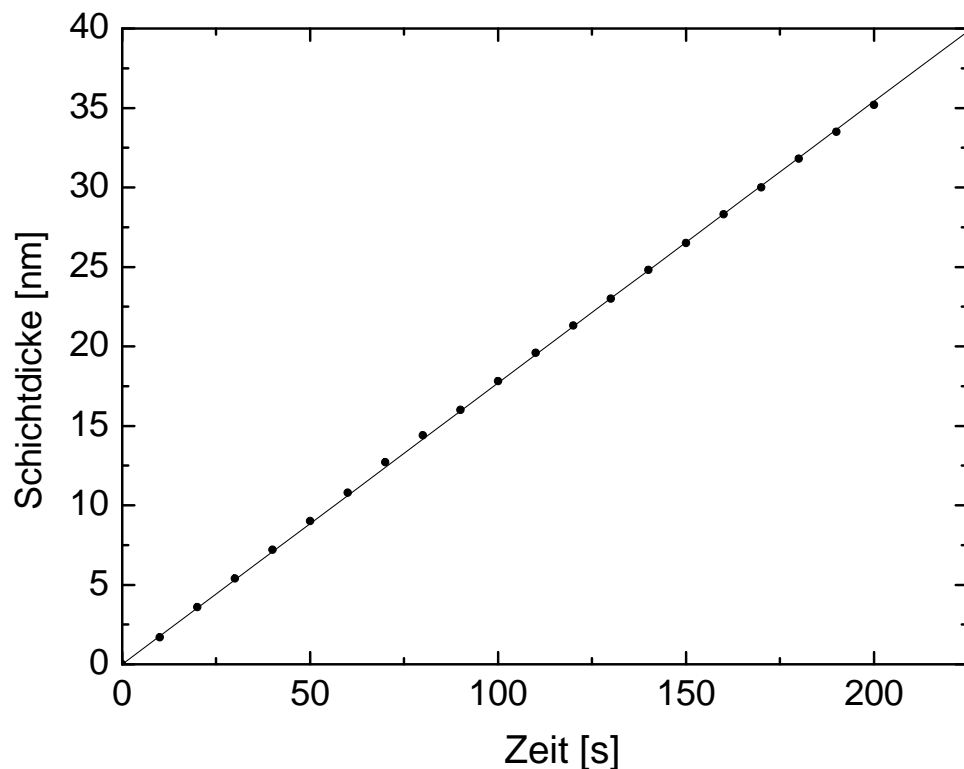


Abbildung 6-2: Darstellung des linearen Zusammenhangs zwischen Verdampfungszeit und Schichtdicke.

6.2 Schichtwachstum dünner Silberfilme

Das Substrat – in diesem Kapitel handelt es sich dabei um Saphirglas oder Mikroskopierglas – wird vor dem Einschleusen in die Transferkammer folgendermaßen präpariert: zunächst wird das Glas gründlich mit Isopropanol gereinigt. Danach wird es mit Kupfertape auf einen Probenhalter geklebt. Auf die beiden langen, sich gegenüberliegenden Ränder des Glases wird je eine schmale Leitsilberbahn mit einem Pinsel aufgebracht. Zuletzt wird sie noch einmal mit Stickstoff abgeblasen, um Staubpartikel zu entfernen. So präpariert wird die Probe in die Transferkammer eingeschleust und von dort nach dem Evakuieren weiter in die Aufdampfkammer transferiert. In der Probenaufnahme in der Aufdampfkammer greifen zwei isoliert angebrachte Federn auf die Leitsilberbahnen und stellen einen elektrischen Kontakt her. Wird nun quer zwischen den Leitsilberbahnen Silber aufgedampft, kann von außen der Widerstand der wachsenden Schicht gemessen werden.

6.2.1 Wachstum bei Raumtemperatur

Zunächst wird Silber bei Raumtemperatur auf das Substrat aufgedampft. Die Aufdampfrate liegt bei wenigen Nanometern pro Minute. Der Tiegel im Verdampfer wird vor dem Experiment für einige Minuten hoch geheizt ($>20\text{ W}$ Heizleistung), um den Silberdraht gleichmäßig zu verflüssigen und auch noch letzte Verunreinigungen zu entfernen. Dann wird die gewünschte Heizleistung eingestellt und der Shutter nach Erreichen einer konstanten Verdampfungs geschwindigkeit, abzulesen an konstanter Rate am Schwingquarz, geöffnet.

Die Entwicklung des elektrischen Widerstandes der wachsenden Silberschicht ist in Abbildung 6-3 für zwei typische Beispiele gezeigt (Aufdampfparameter und Schichteigenschaften sind in Tabelle 6-2 aufgelistet). Das Substrat ist in diesem Fall Mikroskopierglas. Wenn die Silberschicht dünner als 20 nm (Probe 02) bzw. 25 nm (Probe 01) ist, ist der Widerstand der Schicht nicht messbar, d. h. größer als $20\text{ M}\Omega$. Dann wird die Schicht elektrisch leitend und der Widerstand fällt exponentiell innerhalb einer Schichtdickenzunahme von etwa einem Nanometer von $20\text{ M}\Omega$ auf einen Wert von ca. $1\text{ k}\Omega$. In diesem Bereich sind Diskontinuitäten und Inselformation für den großen Widerstand verantwortlich. Daran schließt sich ein Bereich an, in dem der Widerstand etwas langsamer mit zunehmender Schichtdicke abfällt. Bei Probe 01 erstreckt sich dieser Bereich von 26 nm bis etwa 40 nm , bei Probe 02 von 22 nm bis 26 nm . Hier ist die Rau-

higkeit des Films maßgeblich für den Widerstand. Daran schließt sich ein dritter Bereich an, in dem der Widerstand noch etwas langsamer sinkt und bestimmt wird durch Streuung der Leitungselektronen an Korngrenzen und an der Filmoberfläche [84].

Tabelle 6-2: Aufdampfparameter bei der Herstellung der Silberfilme bei Raumtemperatur und deren Eigenschaften.

	Probe 01	Probe 02
Substrat	Glas	Glas
Aufdampftrate [<i>nm/min</i>]	1,2	3
Substrat-Temperatur [<i>K</i>]	293	293
Druck [<i>mbar</i>]	$3 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-8}$
Schichtdicke [<i>nm</i>]	70	32
Mittl. Rauigkeit RMS [<i>nm</i>]	2,9	3,4

Es fällt auf, dass die bei Raumtemperatur gewachsenen Silberfilme erst bei relativ dicker Schicht größer 20 *nm* elektrisch leitend werden. Außerdem ist der Abfall zu Beginn der Kurven sehr stark, was charakteristisch für bei Raumtemperatur gewachsene Silberfilme ist. Zur Untersuchung der Ursache dafür werden die Proben mit einem Rasterkraftmikroskop an Luft untersucht. In Abbildung 6-4 ist eine solche AFM- Aufnahme einer unter identischen Bedingungen wie Probe 01 präparierten, aber nur 30 *nm* dicken Silberschicht gezeigt.

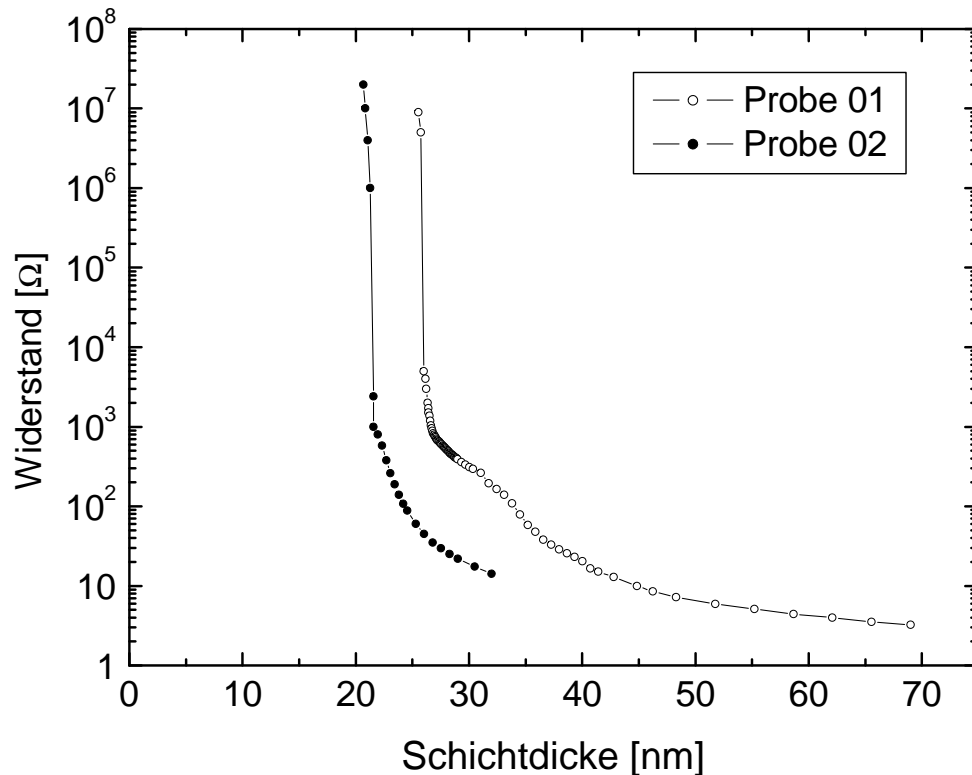
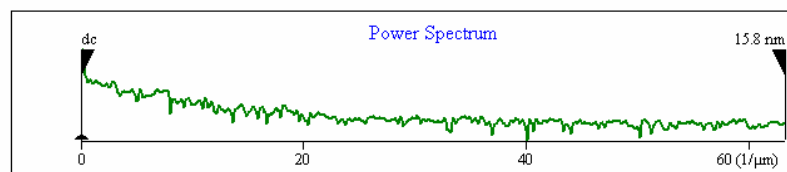
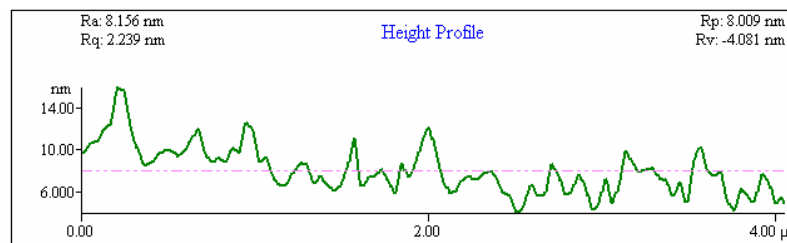
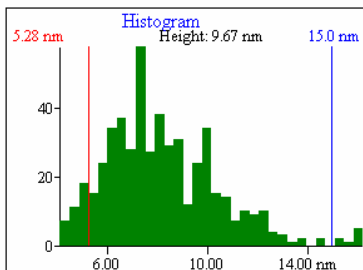
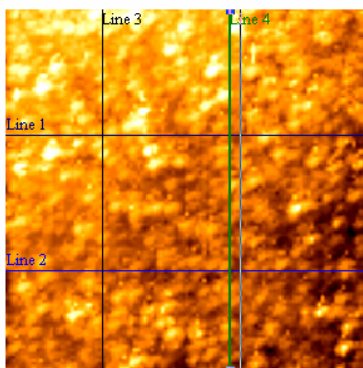


Abbildung 6-3: Der elektrische Widerstand einer Silberschicht in Abhängigkeit der Schichtdicke, aufgedampft bei Raumtemperatur.

(332,375) x: 2.63 μ m y: 2.969 μ m z: 0.008015 μ m



	Rp-v	Rms Rough (Rq)	Ave Rough (Ra)	Mean Ht	Median Ht	Arc length	Bearing Ratio
Line 1	10.05 nm	2.426 nm	2.071 nm	8.534 nm	8.422 nm	4.064 μ m	@30.0% 10.19 r
Line 2	6.656 nm	1.480 nm	1.205 nm	6.279 nm	6.385 nm	4.065 μ m	@30.0% 7.06 n
Line 3	11.55 nm	2.436 nm	1.985 nm	9.301 nm	8.965 nm	4.064 μ m	@30.0% 10.32 r
Line 4	12.09 nm	2.239 nm	1.753 nm	8.156 nm	7.743 nm	4.064 μ m	@30.0% 9.10

Abbildung 6-4: Screenshot (ProScan Image Analysis [85]). 30 nm Silber auf Glassubstrat, präpariert bei Raumtemperatur. Die Rauigkeit liegt deutlich im Nanometer Bereich.

Gezeigt ist zum einen die Topographie der Probe, der Bildausschnitt hat eine Kantenlänge von $4\ \mu\text{m}$. Zum anderen sind verschiedene Linienscans dargestellt, aus denen die mittlere Rauigkeit berechnet wird. Sie liegt bei etwa $2\ \text{nm}$. Es handelt sich natürlich aufgrund des Substrates nicht um ein epitaktisches Wachstum. Das Silber wächst vielmehr inselartig auf, wodurch die erst spät einsetzende Leitfähigkeit und die hohe Rauigkeit erklärt werden.

6.2.2 Wachstum bei tiefen Temperaturen

Der aus Kupfer gefertigte Probenhalter kann mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Dazu befindet sich ein sog. Kühlfinger, ein aus Kupfer bestehender Zylinder mit Ein- und Ausflussrohr für den flüssigen Stickstoff, in der Präparationskammer. Der Probenhalter ist mit einer flexiblen Kupferlitze mit diesem Kühlfinger verbunden. An dem Probenhalter selbst werden auf diese Weise minimale Temperaturen von etwa $125\ \text{K}$ erreicht. Die Differenz zur Flüssigstickstoff-Temperatur ($77\ \text{K}$) von ca. $48\ \text{K}$ geht im Wesentlichen durch Wärmeleitung entlang der etwa $20\ \text{cm}$ Kupferlitze und an den Kontakt- und Übergangsstellen verloren. Die Probe befindet sich jedoch noch auf einem $0,1\ \text{mm}$ starken Glassubstrat, durch das auch noch einmal Kühlleistung verloren geht.

Durch die Kühlung des Substrates haben die ankommenden Silberatome weniger thermische Energie auf dem Substrat und können sich deshalb nicht so stark bewegen. Das führt dazu, dass der Haftkoeffizient in die Nähe von Eins kommt. In diesem Fall treffen die Silberatome auf das Substrat und verharren an ihrem Auftreffpunkt. Das Inselwachstum wird so teilweise verhindert, die Schicht aus Silberatomen schließt sich früher und die Rauigkeit ist geringer. Da die Schicht im Falle tiefer Substrattemperaturen bei geringerer Bedeckung bereits geschlossen ist, lässt sich im Vergleich zu dem Experiment aus Abbildung 6-3 bei deutlich geringeren Schichtdicken bereits ein Widerstand der Silberschicht messen (s. Abbildung 6-5). Die Rauigkeiten der resultierenden Silberfilme sind in Tabelle 6-3 dargestellt.

Tabelle 6-3: Aufdampfparameter bei der Herstellung der Silberfilme bei tiefen Temperaturen und deren Eigenschaften.

	Probe1	Probe2	Probe3a	Probe3b	Probe4	Probe5
Substrat	Saphir	Glas	Glas	Glas	Glas	Glas
Aufdampfrate [nm/min]	0,9	0,8	0,7	0,5	1,1	0,4
Substrat-Temperatur [K]	173	189	199	199	189	130
Druck [mbar]	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$9 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-9}$
Dicke [nm]	20,6	13,7	11,2	14,8	unbek.	17,2
RMS [nm]	0,6	0,6	0,9	0,7	0,8	1,3

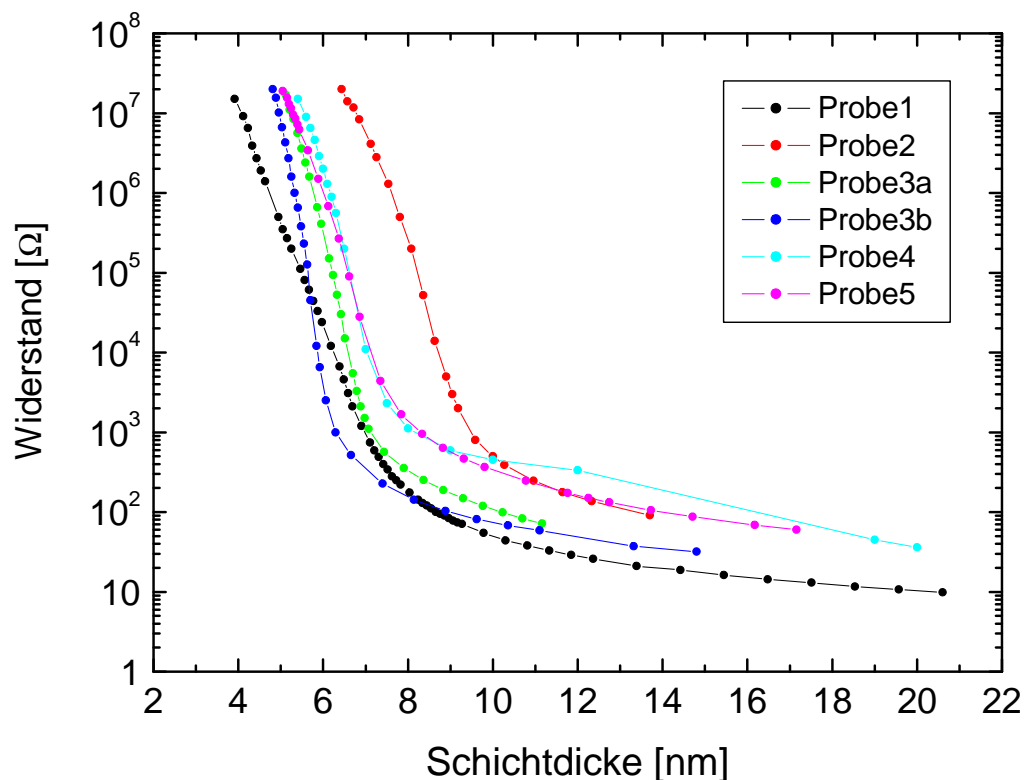


Abbildung 6-5: Der elektrische Widerstand einer Silberschicht in Abhängigkeit der Schichtdicke, aufgedampft bei tiefen Temperaturen (Details s. Tabelle 6.3)

Die bei Temperaturen unter 200 K präparierten Silberfilme zeigen eine andere Charakteristik als die bei Raumtemperatur gewachsenen. Die Schichten haben ab einer Schichtdicke von etwa 5 nm einen messbaren elektrischen Widerstand kleiner 20 MΩ. Der anschließende Abfall auf Werte unter 1 kΩ ist langsamer mit zunehmender Schichtdicke als der bei Raumtemperatur präparierten Schichten. Die bei tiefen Temperaturen präparierte Silberelektrode ist weniger rau, was sich auch in den entsprechenden AFM- Aufnahmen und den Höhenprofilen zeigt. Zu beachten ist, dass in der Topographie in Abbildung 6-4 und Abbildung 6-6 die Höhenskala z unterschiedlich ist.

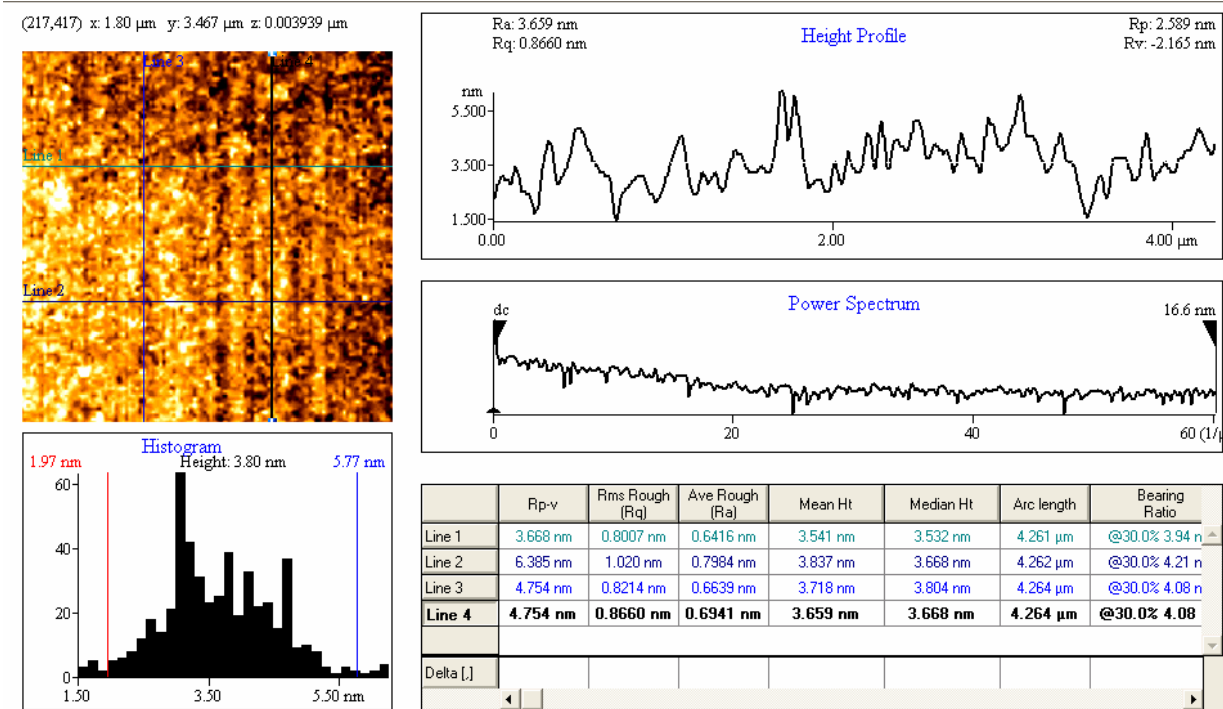


Abbildung 6-6: Screenshot (ProScan Image Analysis [85]). 20 nm Silber auf Saphir-substrat, präpariert bei 173 K. Die Rauigkeit liegt unterhalb eines Nanometers.

6.3 Präparation für den MIM- Kontakt

Nach den Vorarbeiten aus Kapitel 6.2 wird nun der letzte Schritt der MIM- Präparation, das Aufbringen der Silber- Deckelektrode, bei tiefen Temperaturen in- situ durchgeführt. Die Silberschicht wird also vor den Experimenten nicht mehr der Atmosphäre ausgesetzt und ist somit frei von Oberflächenadsorbaten.

Zuvor wird die Probe (das oxidierte Aluminium) wie gewohnt auf den Probenhalter aufgebracht und elektrisch kontaktiert. Die Silberschicht wächst dann über den Leitsilberbahnen und über das Aluminiumoxid. Während des Aufdampfens kann der Widerstand der wachsenden Silberschicht gemessen werden. Das ist exemplarisch für den spezifischen Widerstand in Abbildung 6-7 gezeigt.

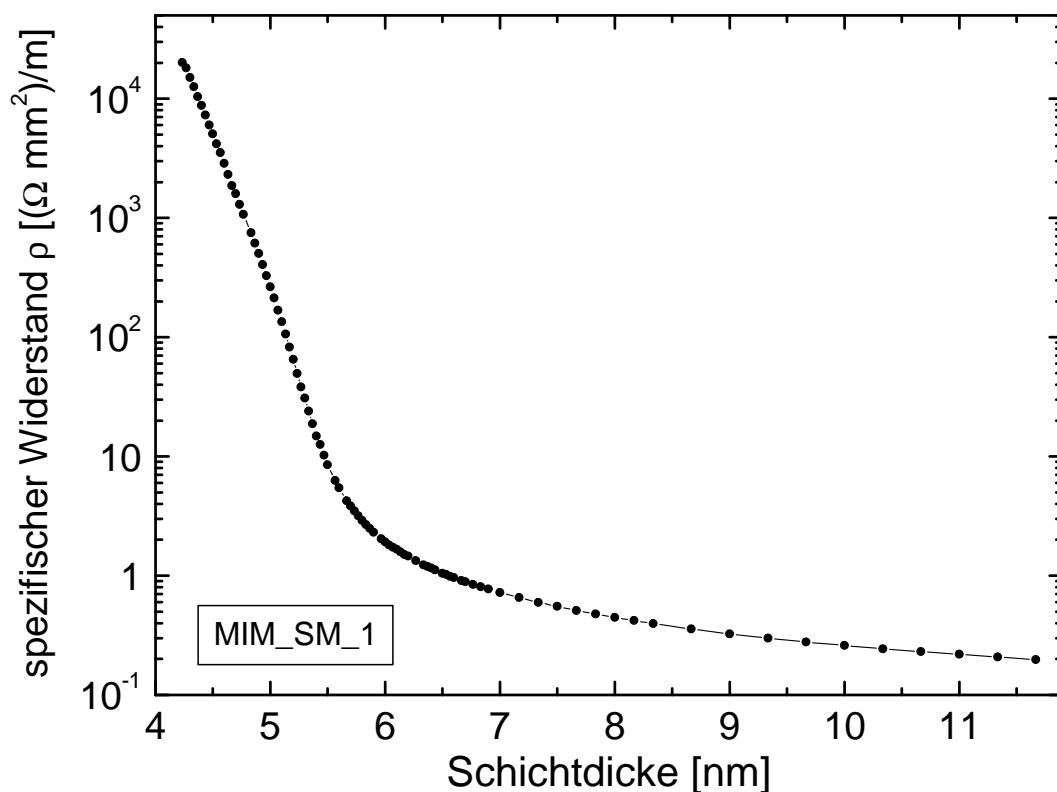


Abbildung 6-7: Die Entwicklung des spezifischen Widerstandes einer auf Aluminiumoxid wachsenden Silberschicht bei einer Temperatur von 130 K.

Ein Vergleich mit Abbildung 6-5 zeigt, dass die Silberschicht genauso wächst wie auf dem Saphirsubstrat. Die Schicht wird oberhalb von 4 nm elektrisch leitend und es sind die drei verschiedenen Bereiche zu erkennen, wie oben erläutert.

Der spezifische Widerstand am Ende der Messung bei einer Schichtdicke von $11,6\text{ nm}$ ist $\rho = 0,2\text{ }(\Omega\cdot\text{mm}^2)/\text{m}$. Da die Temperatur mit 130 K noch niedrig ist, ist dieser Wert höher als für festkörperartiges (FK) Silber:

$$\rho_{FK}(293\text{ K}) = 0,016\text{ }(\Omega\cdot\text{mm}^2)/\text{m}.$$

Beim anschließenden Aufwärmen auf Raumtemperatur der Silberschicht sinkt der spezifische Widerstand auf den Wert von $0,04\text{ }(\Omega\cdot\text{mm}^2)/\text{m}$. Bei dieser Schichtdicke von $11,6\text{ nm}$ sind also noch nicht ganz die festkörperartigen Eigenschaften erreicht. Die elektrische Leitfähigkeit (der Kehrwert des spezifischen Widerstandes) der Schicht ist aufgrund der geringen Schichtdicke noch etwas kleiner als bei festkörperartigem Silber.

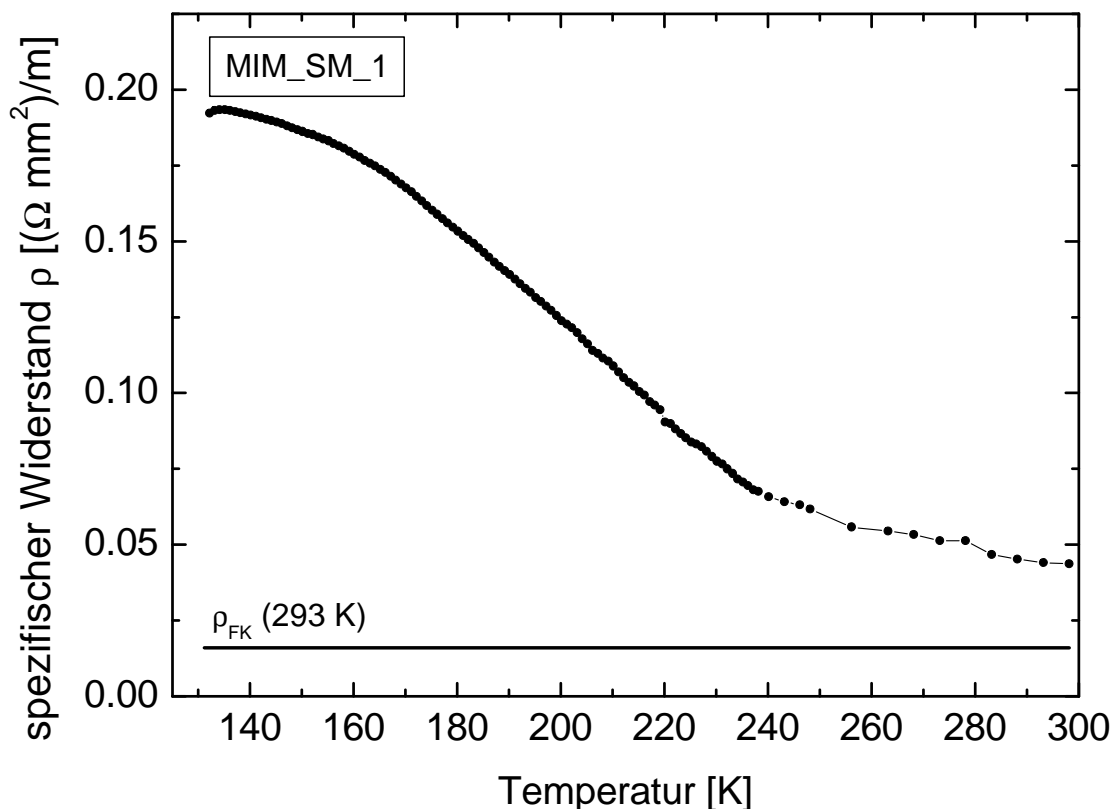


Abbildung 6-8: Die Entwicklung des spezifischen Widerstandes während des Aufwärmens der Silberschicht.

Nach dem Aufdampfen und nach Beendigung der Experimente an den MIM- Kontakten wird die Probe ausgebaut und mit einem AFM untersucht. Zum einen dient es der Verifizierung der am Schwingquarz angezeigten Schichtdicke, zum anderen kann so die Rauhgkeit der Oberfläche untersucht werden.

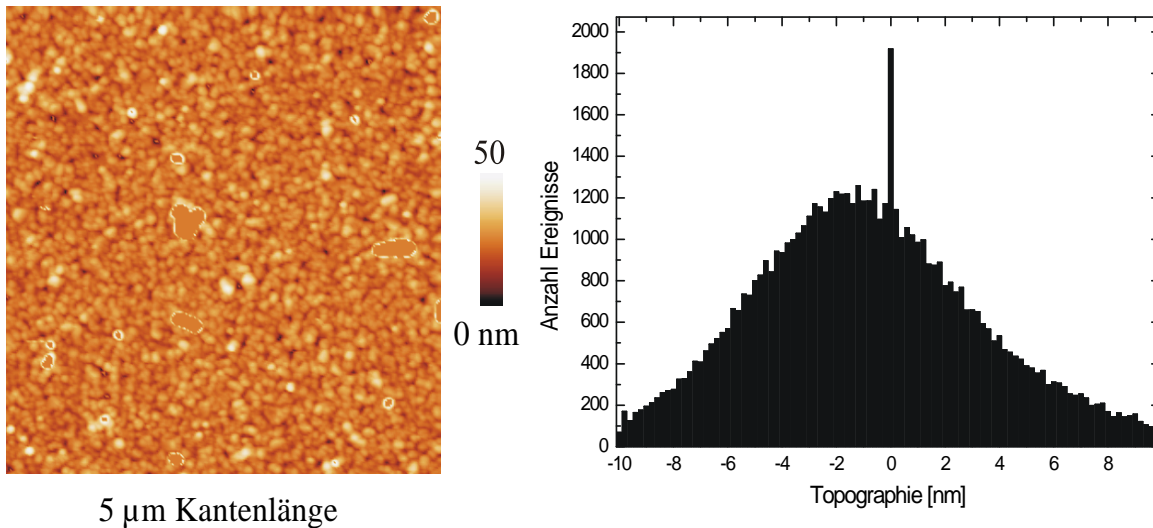


Abbildung 6-9: AFM- Aufnahme der Silberschicht innerhalb der aktiven Fläche von MIM_SM_5 (Schichtdicke 44 nm) und das entsprechende Histogramm. Die mittlere Rauhgkeit ist 5 nm. (Aufnahme von B. Stahlmecke).

Links ist ein $5 \times 5 \mu\text{m}$ großer Ausschnitt der aktiven Fläche eines MIM- Kontakts gezeigt. Das Bild ist im Non- Contact Modus mit einem Rasterkraftmikroskop an Luft aufgenommen. Im Original- Bild sind an den Stellen, die hier mit der Software WSxM [86] auf die mittlere Höhe korrigiert wurden, sehr hohe Peaks zu erkennen. Diese sind Artefakte der Spitze, an der sich Fremdatome von der Oberfläche angelagert haben. Durch schnelles Rastern der Spitze gelingt es, diese Atome wieder von der Spitze zu entfernen. Die Oberfläche ist jedoch, da sie etwa 2 Wochen an Luft war, mit vielen Fremdatomen bedeckt, die sich die Spitze immer wieder einfängt und wieder auf der Oberfläche ablagert. Die Struktur ist körnig mit einer mittleren Größe der Kristallite von ca. 100 nm . Nach der Bearbeitung des Bildes ergibt eine Rauhgkeitsanalyse eine mittlere Rauhgkeit der Oberfläche von 5 nm, also etwa 10% von der gesamten Schichtdicke von 44 nm. Diese Silberschicht ist sukzessive hergestellt. Insgesamt siebenmal wird auf die Anfangsschicht von 20 nm erneut Silber aufgedampft. Die abgebildete Stelle ist bereits während der Experimente einer gewissen Ionendosis ausgesetzt worden, so dass ein Teil der Rauhgkeit auch auf Zerstäubungseffekte zurückzuführen sein kann. AFM- Aufnahmen von MIM- Kontakten mit einer 20 nm dünnen Silberschicht zeigen Rauhgkeiten von etwa 2 nm.

7 MIM- Experimente

In diesem Kapitel wird die Deckelektrode des MIM- Schichtsystems systematisch mit Ionen und Neutralteilchen beschossen. Die Projektilenergie reicht von 1 keV bis 15 keV . Es wird der beschussinduzierte Tunnelstrom in der Grundlektrode gemessen.

7.1 Beschussinduzierte Pulsantwort des MIM- Kontakts

Aus Kapitel 5.3 geht hervor, dass der MIM- Kontakt eine Kapazität in der Größenordnung von einigen $100\text{ }\mu\text{F}$ aufweist, abhängig von der aktiven Fläche. Diese Kapazität führt bei Anlegen einer Spannungsrampe zwischen den beiden Elektroden zu einer Hysterese, also zu Auf- und Entladungsströmen innerhalb des MIM's. Was passiert nun in diesem Zusammenhang bei Beschuss der Deckelektrode mit geladenen Teilchen? Dieser Frage gehen die ersten Experimente nach.

Der MIM- Kontakt wird in den Rezipienten eingeschleust und an den Potentiostaten angeschlossen. Der Anschluss für die Arbeitselektrode ist mit der Aluminiumschicht, der für die Referenz- und Gegenelektrode mit der Silberschicht verbunden. Die Tunnelspannung wird konstant auf 0 V gehalten. Beschossen wird die Probe in diesem Fall mit einem fokussierten und gepulsten 10 keV Ar^+ - Ionenstrahl. Die Primärpulslänge beträgt 10 ms bei einer Repetitionsrate von 5 Hz . Der Beschussfleck auf der Probe hat einen Durchmesser von etwa $200\text{ }\mu\text{m}$ und der Primärionenstrom beträgt etwa 190 nA . Der MIM- Kontakt wird nun mit Hilfe des Manipulators in verschiedene Richtungen bewegt, so dass der Ionenstrahl auf verschiedene laterale Positionen trifft. Auf diese Weise können die obere Silber- und die untere Aluminiumelektrode separat innerhalb und außerhalb des aktiven Bereichs beschossen werden.

Die Zeitabhängigkeit der resultierenden Strommessungen an der Aluminiumelektrode ist in Abbildung 7-1 gezeigt. Zunächst ist festzuhalten, dass die durch das Projektil induzierten Stromtransienten klar zu erkennen sind. Die Polarität

der gezeigten Ströme ist so gewählt, dass Elektronen, die in die Aluminiumelektrode fließen, positive Signale erzeugen. In Teil a) trifft der Ionenstrahl auf das Zentrum der aktiven Fläche des MIM- Kontakts. Die in dieser Geometrie beobachteten positiven Strompulse zeigen, dass Elektronen von der Silberelektrode zur Aluminiumelektrode fließen. Somit fließt ein Tunnelstrom von etwa 55 nA durch die Tunnelbarriere während der Ionenstrahl angeschaltet ist. Wird der Strahl nun entlang der Silberelektrode zur Kante des aktiven Bereichs geführt, wie in Teil b), so nimmt der Strom ab, weil nur noch ein Teil des Ionenstrahls die aktive Fläche trifft. Der andere Teil trifft die freie Silberelektrode auf dem Glassubstrat und induziert kein messbares Stromsignal in der Aluminium-Elektrode.

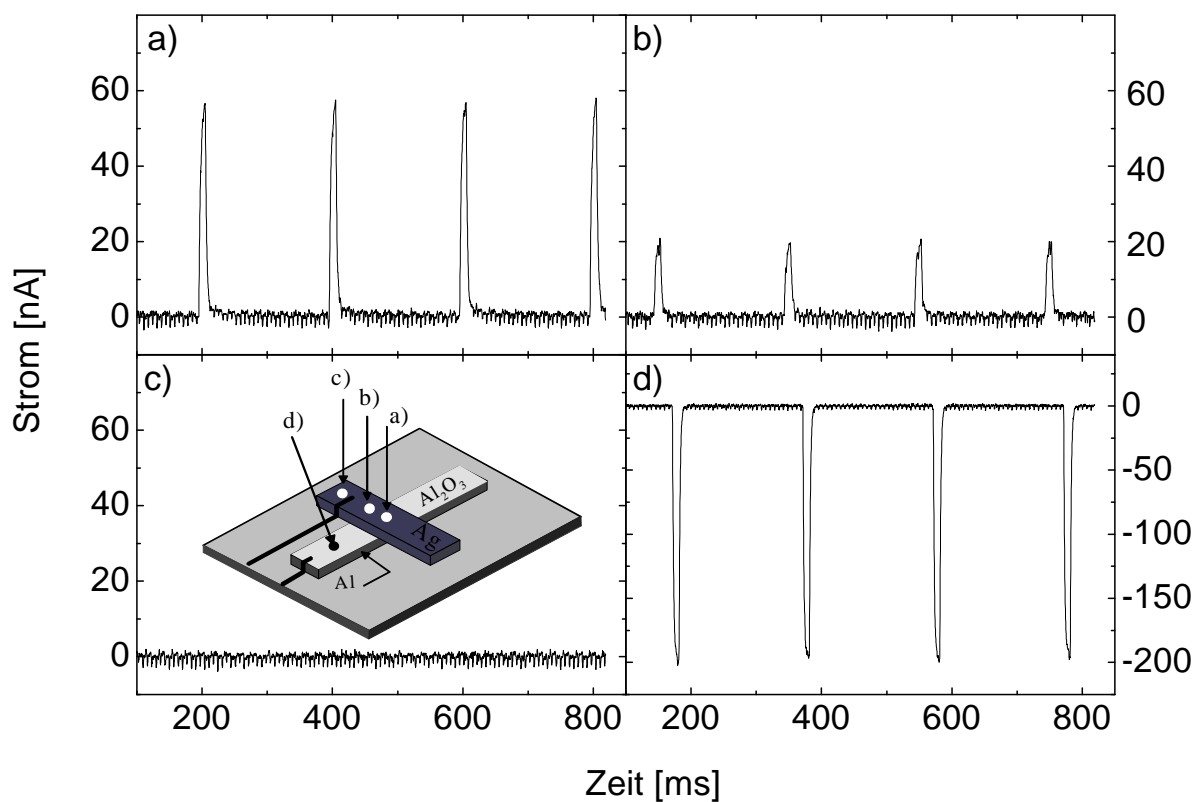


Abbildung 7-1: Gemessener Strom an der Aluminiumelektrode bei Ionenbeschuss eines MIM- Kontakts. Der Ionenstrahl zielt auf verschiedene Stellen der Probe.

In Teil c) trifft der Ar^+ - Ionenstrahl die Silberelektrode weit weg vom Zentrum des Tunnelübergangs und es wird kein Strom im Aluminium gemessen. Diese Beobachtung zeigt deutlich, dass es sich im Fall a) und b) nicht um einfache Auf- und Entladungsströme der Kapazität des MIM- Kontakts handelt, denn diese müssten für jeden beliebigen Beschusspunkt der Silberelektrode auftreten. Für durch den Ionenstrahl induzierte Umladungsströme ist es nämlich gleichgültig, an welcher Position auf der Silberelektrode die Ladung aufgebracht wird,

dies muss nicht notwendigerweise über dem aktiven Bereich sein sondern kann auch weit außerhalb geschehen. In Teil d) der Abbildung 7-1 schließlich wird die Aluminiumelektrode beschossen, ebenfalls einige Zentimeter entfernt vom eigentlichen Tunnelübergang. Eigentlich wird das Aluminiumoxid beschossen, aber da es sehr dünn ist durchdringt es der Ionenstrahl, so dass es dasselbe ist als würde das Aluminium selbst beschossen. In diesem Fall ändert sich sowohl der Absolutwert des gemessenen Stroms, der nun 190 nA beträgt, als auch die Polarität im Vergleich zu a). Beide Beobachtungen entsprechen der Erwartung, denn nun ist der gemessene Strom einfach der Primärionenstrom. Die Polarität ändert sich, da nun Elektronen nicht mehr vom Silber durch die Barriere in das Aluminium tunneln und dann in den Stromverstärker des Potentiostaten abfließen, sondern Elektronen zur Neutralisation der positiven Ladung auf der Aluminiumelektrode „rückwärts“ durch den Stromverstärker in das Aluminium fließen.

Der in Abbildung 7-1 dargestellte Tunnelstrom wird als ionenbeschussinduzierte elektronische Anregung an oder nahe unter der Oberfläche interpretiert. Solch eine Anregung kann, wie in der Einleitung erwähnt, zweigeteilt sein. Erstens kann potentielle Energie des Projektil- Ions auf die Leitungsbandelektronen des Festkörpers übertragen werden. Das führt zur potentiellen Emission (Kapitel 1.1). Für einfach geladene Ionen hängt dieser Anregungsprozess nur schwach von der kinetischen Energie des Projektils ab. Zweitens kann die kinetische Energie des Projektils zu einem direkten Energietransfer in das elektronische System des Festkörpers führen (auch Kapitel 1.1), was natürlich stark von der Auftreffenergie des Projektils abhängen muss. Dies wird weiter in Kapitel 7.4 diskutiert.

7.2 Stabilität des MIM- Kontakts unter Ionenbeschuss

Durch den Ionenbeschuss wird zwangsläufig durch den Zerstäubungsprozess Material von der Probe abgetragen und somit die Oberfläche der Deckelektrode modifiziert. Eine Abnahme der Schichtdicke der Silberelektrode während der Datenaufnahme wird zu einer Änderung des gemessenen Tunnelstroms führen, da die Weglänge der in der Stoßkaskade angeregten Elektronen zur Tunnelbarriere mit abnehmender Schichtdicke reduziert wird. Mit abnehmender Schichtdicke erwartet man daher intuitiv einen Anstieg des Tunnelstroms aufgrund des abnehmenden Einflusses von Relaxationsprozessen während des Transportes der ursprünglichen Anregungsverteilung der Elektro-

nen zur Tunnelbarriere. Um diesen Effekt zu vermeiden ist es notwendig, die Primärionenfluenz auf die Probe so klein wie möglich zu machen (Kapitel 2.5).

Um die Stabilität der gemessenen Signale zu untersuchen, ist in Abbildung 7-2 die Tunnelausbeute für Ionenbeschuss γ^+ als Funktion der akkumulierten Primärionenfluenz gezeigt. Zur Datenaufnahme kommt der Potentiostat zum Einsatz, der mit dem Speicheroszilloskop LeCroy 9450 ausgelesen wird. Jeder Messpunkt stellt den gemessenen Tunnelstrom normiert auf den Primärionenstrom dar, gemittelt über zwei Pulse á $500 \mu s$ Länge. Somit ergibt sich also eine Beschusslänge pro Messpunkt von $1 ms$. Die gesamte Beschusslänge über den hier gezeigten Bereich beträgt 1 Sekunde, entsprechend einer Fluenz von $3 \cdot 10^{15}$ Ionen/cm². Ein Punkt in der Abbildung entspricht einer Fluenz von $3 \cdot 10^{12}$ Ionen/cm².

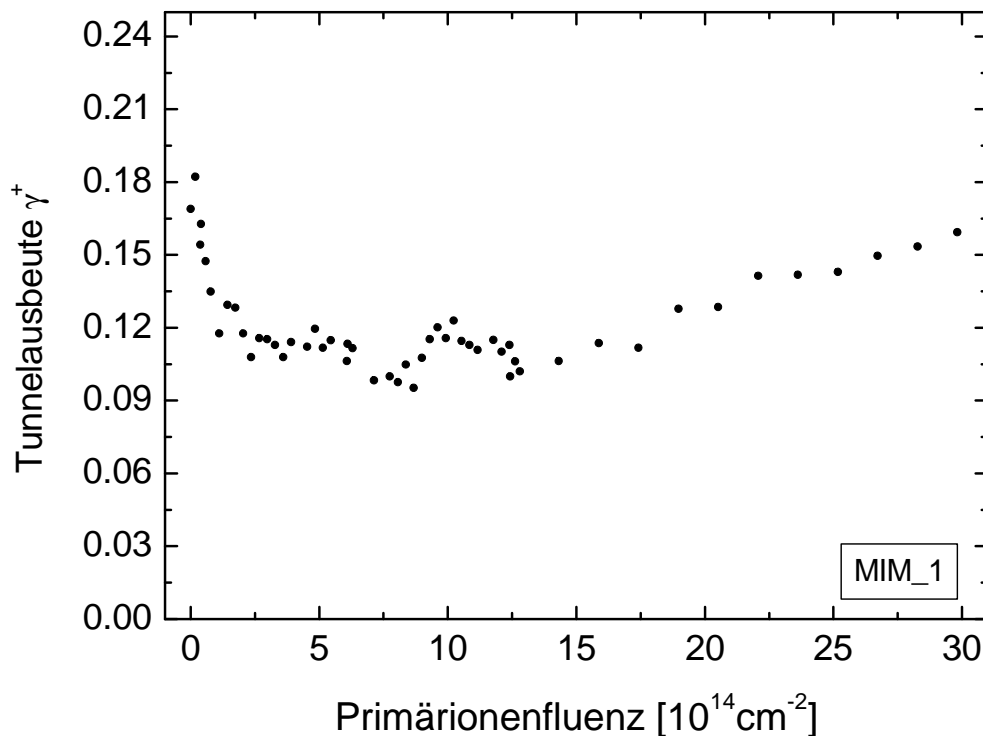


Abbildung 7-2: Gemessene Tunnelausbeute als Funktion der akkumulierten Primärionenfluenz. Der Abfall zu Beginn ist der Entfernung von Oberflächenverunreinigungen zuzuschreiben, der Anstieg nach einem konstanten Bereich der abnehmenden Silberschichtdicke.

Die Primärionenfluenz f_P wird über den Primärionenstrom I_P und die Größe A des Beschussflecks auf der Probe ermittelt (Δt ist die Pulsdauer des Ionenstrahls):

$$f_P = \frac{I_P \cdot \Delta t}{e \cdot A} \quad (7.1)$$

Es fällt zunächst auf, dass die Tunnelausbeute zu Beginn des Experiments abnimmt. Da der MIM ex- situ präpariert ist, wird die Oberfläche der Silberelektrode anfänglich kontaminiert sein. Von Experimenten zur kinetischen Elektronenemission ist bekannt, dass die beobachtbaren Ströme der Elektronen ins Vakuum sehr empfindlich auf Verunreinigungen der Oberfläche, z. B. eine Bedeckung mit Sauerstoff, reagieren [87]. Generell führt die Anwesenheit von solchen Bedeckungen zu einem Anstieg der gemessenen Elektronenausbeute. Der Grund dafür ist, dass in erster Linie die Austrittsarbeit durch Oberflächenadsorbate verändert wird. Dies sollte allerdings für den inneren Tunnelstrom keine große Rolle spielen, da die Oberfläche relativ weit weg vom Tunnelübergang ist. Wenn diese Verunreinigungen jedoch an Festkörperatome gebunden sind, beeinflussen sie nicht nur die Austrittsarbeit, sondern auch den Transport der inneren Elektronen. Die Dichte der freien Elektronen in einem Metall nimmt ab, wenn das Metall Oxide, Nitride, Hydride etc. formt [16]. Aufgrund der geringeren Dichte an freien Elektronen, an denen angeregte Elektronen gestreut werden können, können die angeregten Elektronen aus tieferen Schichten des Festkörpers ins Vakuum emittiert werden. Die Ausbeute der Elektronen ins Vakuum nimmt zu.

Der Rückgang der Ausbeute in dem Intervall der Primärionenfluenz zwischen Null und $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ist demnach vermutlich auf die Entfernung einer Schicht aus Oberflächenkontaminationen zurückzuführen. Bei einer Zerstäubungsausbeute von etwa 10 Atomen/Ion ist am Ende dieses Intervalls etwa eine Monolage von der Oberfläche abgetragen. Nach diesem Säuberungsprozess schwankt das Signal um eine konstante Tunnelausbeute von etwa 11% bis zu einer Fluenz von etwa $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, was auf konstante Oberflächenbedingungen hinweist. Während dieses Intervalls ist der ionenstrahlinduzierte Schaden an der Probe offensichtlich vernachlässigbar. Bei noch größeren Fluenzen macht sich der Einfluss des Schichtabtrages bemerkbar und das Signal steigt wieder an.

Bei allen weiteren Experimenten an ex- situ präparierten MIM- Kontakten wird aufgrund dieser Feststellung unmittelbar vor Beginn einer Messreihe die Kontaminationslage durch einen gerasterten Ionenstrahl abgetragen.

7.3 Schichtdickenabhängigkeit

Für eine weitere qualitative Diskussion kann die Primärionenfluenz f_P in die abgetragene Schichtdicke d umgerechnet werden:

$$d = \frac{f_P \cdot Y_X}{n} \quad (7.2)$$

Dabei ist n die Atomdichte der Probe (Dichte der Silberdeckelektrode, $n = 5,85 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$). Unter den Bedingungen hier ($10 \text{ keV Ar}^+ \rightarrow \text{Ag}$) beträgt die Zerstäubungsausbeute Y_X etwa 10 Atome/Ion, wie es z. B. mit SRIM2003 [73] berechnet oder aus Literaturdaten ermittelt werden kann. Während des gesamten in Abbildung 7.2 gezeigten Experiments sind von der Silberdeckelektrode etwa 5 nm abgetragen worden. Der Bereich in dem das Signal konstant ist, also unterhalb eines Flusses von $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, entspricht dem Abtrag von ca. 3 nm oder zwölf Monolagen Silber.

In einem neuen Experiment wird – nachdem die Probe durch Sputtern gereinigt wurde – abwechselnd ein Messzyklus mit 5 ms langen Pulsen und danach ein Abtragszyklus mit einer variablen Beschusslänge von 25 bis 75 ms durchgeführt. Der Primärionenstrom beträgt ca. 500 nA. Aufgenommen wird dann der Tunnelstrom als Funktion der Beschusszeit mit Hilfe des Strom-Spannungswandlers des Potentiostaten und des Speicheroszilloskops. Gestartet wird das Experiment bei einer Schichtdicke der Deckelektrode von $d_0 = 19,6 \text{ nm}$. Die Beschusszeit lässt sich über die Primärionenfluenz und die aus SRIM2003 kalkulierten Zerstäubungsausbeuten in eine verbleibende Schichtdicke umrechnen:

$$d(t) = d_0 - d \cdot t \quad (7.3)$$

In Abbildung 7-3 ist das Ergebnis dieser Messung in logarithmischer Darstellung gezeigt, wobei die Abszisse in eine Schichtdicke gemäß Formel (7.3) umskaliert wurde. Nach dem Messpunkt bei ca. 9,5 nm ist der MIM vermutlich durch Eindringen von Ionen in die Oxidbarriere zerstört worden, zu erkennen in einer veränderten Kennlinie. Mit zunehmender Schichtdicke wird der Tunnelstrom exponentiell kleiner, was der intuitiven Erwartung entspricht. Denn bei dickerer Deckschicht werden die heißen Elektronen weiter weg von der Tunnelbarriere erzeugt und müssen dementsprechend einen längeren Weg zurücklegen, bevor sie tunneln können. Auf dem verlängerten Weg werden sie öfter gestreut

und insgesamt kommt an der Tunnelbarriere eine Elektronenverteilung an, die „kälter“ ist als die bei einer dünneren Schicht.

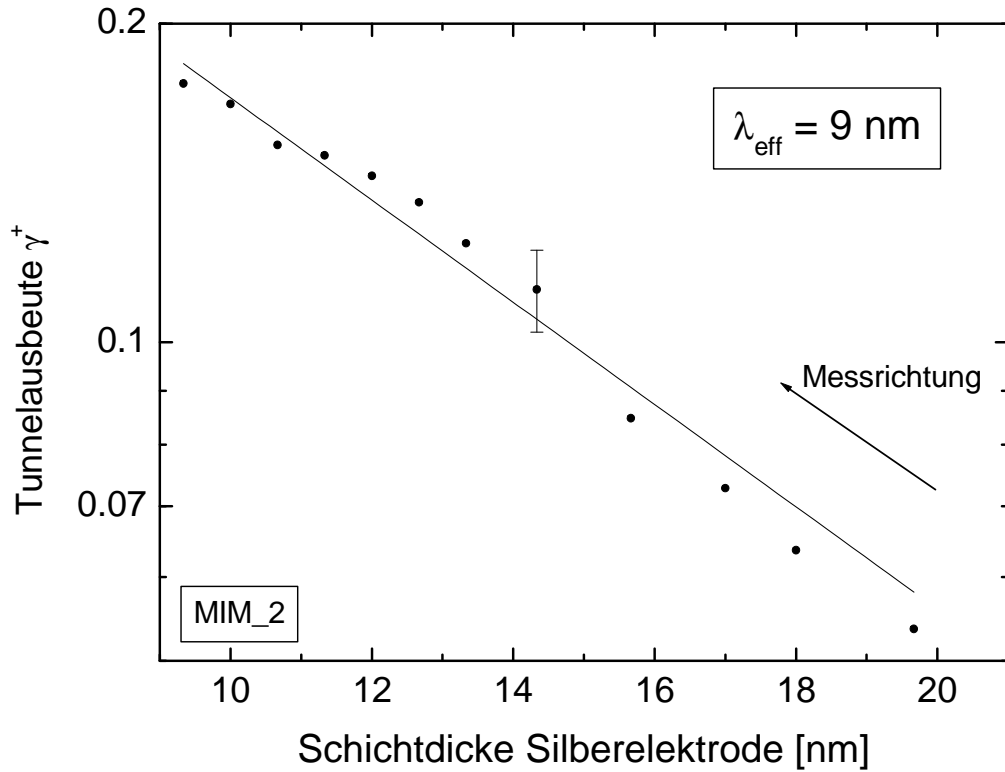


Abbildung 7-3: Gemessene Tunnelausbeute für 10 keV Ar⁺- Projektile als Funktion der Silber Deckelektrodenschichtdicke, wie sie aus dem Primärionenfluss und Literaturdaten der Zerstäubungsausbeute berechnet wurde.

Die geschlossenen Kreise repräsentieren die Messdaten und die durchgezogene Linie ist ein „least square“ Fit der Abschwächungsfunktion

$$I_t(d) = I_t^0 \cdot \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{eff}}\right) \quad (7.4)$$

λ_{eff} ist eine effektive mittlere freie Weglänge für die Elektronen in der Silberschicht. Darin berücksichtigt sind alle Prozesse, die verhindern, dass die angeregten Elektronen die Tunnelbarriere erreichen. Das können z. B. inelastische Stöße von Elektronen untereinander sein oder auch elastische Stöße von Elektronen mit den Atom- oder Ionenrümpfen des Festkörpers, die eine Richtungsänderung zur Folge haben. Aus diesem Fit erhält man eine mittlere freie Weglänge der heißen Elektronen -gemittelt über alle zum Tunnelstrom beitragenden Anregungsenergien- von etwa $\lambda_{eff} \approx 9 \text{ nm}$.

In der eben diskutierten Messung wird eine beachtliche Ionendosis von etwa $6 \cdot 10^{15}$ Ionen/cm² auf die Ag- Deckschicht aufgebracht. Dadurch wird die Ag- Schicht massiv beeinflusst. Es werden Ag- Atome zerstäubt, wodurch es zu Fehlstellungen im Gitter kommt. Und da ein Großteil der Argon- Ionen im Silber stecken bleibt, ist die Ag- Schicht sozusagen dotiert. Dies alles kann Einfluss auf den gemessenen Tunnelstrom haben. Um das zu überprüfen, wird zusätzlich zu der „top down“ Methode noch eine „bottom up“ Messung durchgeführt. Dabei wird mit einer dünnen Ag- Schicht gestartet und nach einer Messung mit extrem kleiner Ionendosis die Schichtdicke sukzessive erhöht. Es handelt sich somit um einen in- situ präparierten MIM- Kontakt. Zunächst wird bei einer Substrat- Temperatur von 140 K auf das oxidierte Aluminium eine 20 nm dicke Silberschicht in der Präparationskammer bei einer Aufdampftrate von $0,01\text{ nm/s}$ aufgedampft. Nach Aufwärmen der Probe wird diese in die Analysekammer transferiert. Es wird eine Kennlinie mit dem Potentiostaten aufgenommen. Anschließend wird die Silberelektrode geerdet und der $1E9$ - bzw. $1E10$ -Verstärker an das Aluminium angeschlossen. Das Signal gelangt über den *BUF601* in das Speicheroszilloskop. Angeregt wird die Silberschicht mit einem 5 keV Ar^+ - Ionenstrahl mit einer Pulslänge von 200 ms . Der Stromtransient wird über fünf Ereignisse gemittelt. Die Repetitionsrate beträgt $1,3\text{ Hz}$. Dadurch werden die meisten Schwingungen -wie z. B. das immer vorhandene 50 Hz Brummen- geglättet, weil Maximum und Minimum der Schwingung immer zu unterschiedlichen Zeiten in Bezug auf den Triggernullpunkt kommen. Der Primärionenstrom beträgt bei diesen Messungen etwa 1 nA , die Halbwertsbreite des Ionenstrahls ist $0,9\text{ mm}$. Da eine Messung bei einer bestimmten Schichtdicke eine Sekunde dauert, beläuft sich die aufgebrachte Ionendosis pro Messung auf $7 \cdot 10^{11}$ Ionen/cm². Nach Ende einer solchen Messung wird wieder eine Kennlinie mit dem Potentiostaten aufgenommen. Damit ist ein Messzyklus beendet und die Probe wird wieder in die Präparationskammer transferiert. Dort wird dann auf die gleiche Stelle weiter Silber bei einer Temperatur von 140 K aufgedampft. Durch mehrmaliges Wiederholen dieser Prozedur erhält man schließlich den in Abbildung 7-4 gezeigten Verlauf der Tunnelausbeute (logarithmische Skala) als Funktion der Schichtdicke der Silberelektrode.

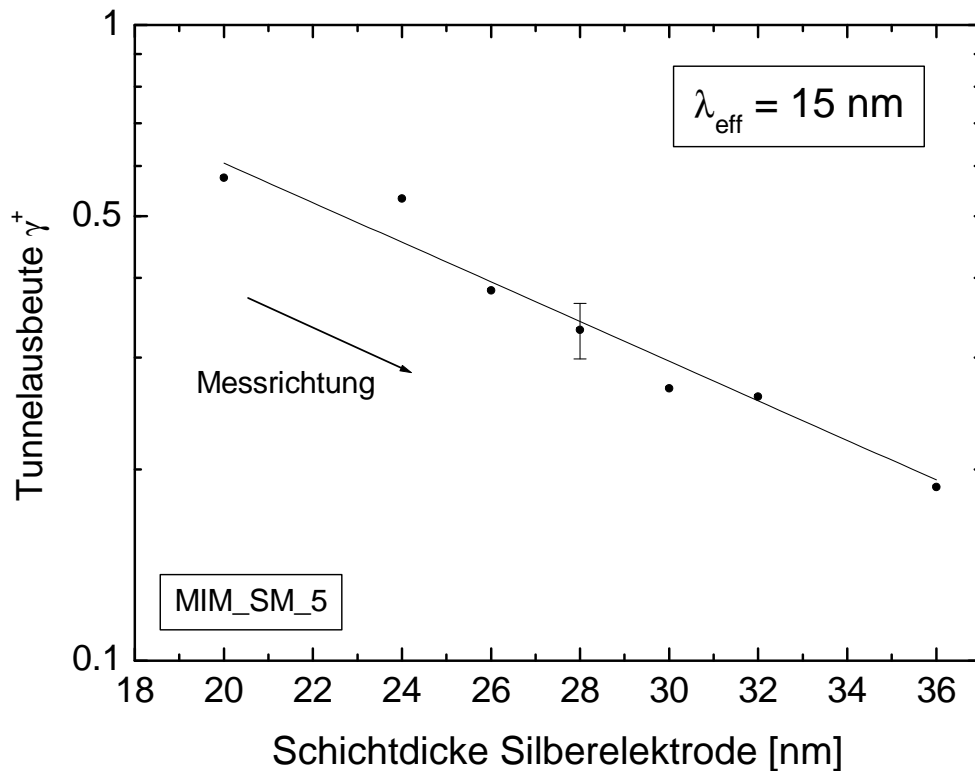


Abbildung 7-4: Gemessene Tunnelausbeute für 5 keV Ar^+ -Projekte an einem in-situ MIM mit verschiedenen Schichtdicken der Silber-Deckschicht. Aufnahme der Tunnelströme mit dem 1E9 Verstärker, bei 36 nm Schichtdicke mit dem 1E10-Verstärker.

Ein „least square“ Fit der Messdaten gemäß der Abschwächungsfunktion (7.4) ergibt in diesem Fall eine mittlere freie Weglänge der am Tunnelprozess beteiligten Elektronen von $\lambda_{\text{eff}} \approx 15 \text{ nm}$. Im Vergleich zu den Abbaumessungen aus Abbildung 7-2 fallen zwei Dinge auf: Die mittlere freie Weglänge ist mit 15 nm größer und die Tunnelausbeute ist trotz geringerer Primärionenenergie ebenfalls größer. Aus mehreren Experimenten mit in-situ MIM's geht hervor, dass die Tunnelausbeute bei gleicher Primärionenenergie im Vergleich zu den ex-situ präparierten MIM's immer etwa eine Größenordnung höher ist. Der Grund dafür könnte in der besseren Qualität der „Tief-Temperatur-MIM's“ liegen. Es könnten weniger Streuzentren in Form von Fehlstellen im Silber existieren, die Elektronen können dann eine weitere Strecke ohne Energieverlust zurücklegen.

Die Messung musste bei einer Schichtdicke von 36 nm beendet werden, weil sich die Tunnelkennlinie bei 44 nm Schichtdicke geändert hat.

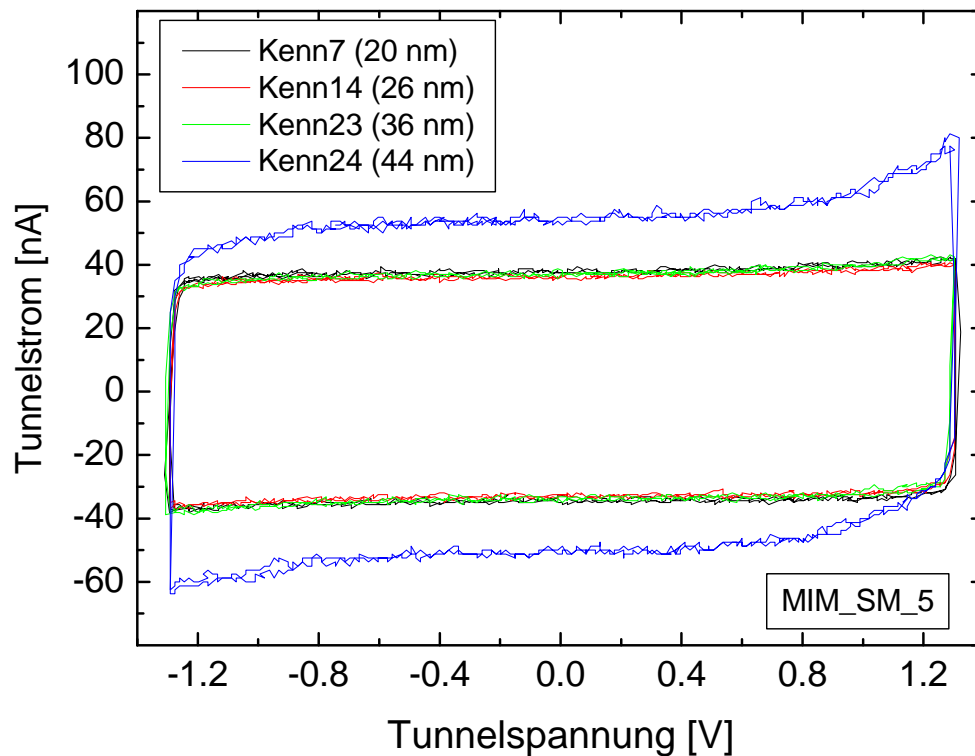


Abbildung 7-5: Tunnelkennlinien bei verschiedenen Silber- Schichtdicken. Nach Aufdampfen von 8 nm Silber auf die bereits 36 nm dicke Ag- Schicht haben sich die Tunnelleigenschaften des MIM- Kontakts aufgrund von Ungenauigkeiten beim Aufdampfen wesentlich geändert.

Zum einen hat sich die Hysterese weiter geöffnet, es fließt also ein höherer Ladestrom, ausgelöst durch eine höhere Kapazität. Diese kann durch eine Vergrößerung der MIM- Fläche erhöht werden. Die letzte Schicht ist etwas versetzt zu den anderen aufgewachsen, was die Fläche insgesamt vergrößert hat. Zum anderen beginnt der exponentielle Anstieg des Tunnelstromes mit steigender Tunnelspannung bei der Kennlinie 24 früher. Das könnte ein Strom durch einen „neu“ gebildeten MIM sein, die letzte Schicht Silber bedeckt einen Teil des Aluminiumoxids, der vorher frei war. Hier kann die Grenzschicht zwischen Silber und Al_2O_3 anders sein, was sich auf die Tunnelbarrierenhöhen auswirken kann. Es ist in jedem Fall ein nicht zu kontrollierender Effekt und die Messung muss daher dann dort abgebrochen werden. Eine Auswertung des Experimentes für 44 nm Schichtdicke ergibt dann folgerichtig auch einen Wert für die Tunnelausbeute von etwa 25%, also wieder ähnlich hoch wie bei 32 nm Schichtdicke.

7.4 Einfluss des Energie- und Ladungszustands der Projektil

Mit steigender Primärionenenergie wird auch mehr Energie in die beiden Verlustkanäle „electronic“ und „nuclear stopping“ dissipiert. Im keV - Bereich nimmt der elektronische Energieverlust allerdings stärker zu als der nukleare. Außerdem dringen die Projektil mit zunehmender Energie tiefer in die Oberfläche ein. Eine Übersicht über die Zahlenwerte des elektronischen Energieverlustes S_e und des nuklearen Energieverlustes S_n sowie die Eindringtiefen z in die Oberfläche für Energien E_p zwischen 1 und 15 keV ist in Tabelle 7-1 gegeben (berechnet mit SRIM2003 [73]). Demnach werden in dem hier betrachteten keV - Energiebereich größenordnungsmäßig 20 % der kinetischen Energie des Projektils in die elektronische Anregung des Elektronensystems des Festkörpers dissipiert. Entlang der Stoßkaskade sind so für z. B. 15 keV Primärionenenergie knapp 4 keV in das Elektronensystem des Festkörpers gefüttert worden. Für 1 keV sind es hingegen nur 150 eV . Außerdem erhöht sich die Eindringtiefe in den Festkörper hinein bei einem Anstieg der Beschussenergie von 1 keV auf 15 keV um mehr als das Fünffache. Diese Unterschiede werden sich auch im ionenbeschussinduzierten Tunnelstrom bzw. der Tunnelausbeute bemerkbar machen.

Zur experimentellen Untersuchung der Energieabhängigkeit wird ein MIM-Kontakt mit Argon- Ionen variabler Primärenergie beschossen. Ein typischer Verlauf der Tunnelausbeute in Abhängigkeit von der Primärenergie ist in Abbildung 7-6 dargestellt.

Tabelle 7-1: Berechnete Werte für den elektronischen (S_e) und nuklearen (S_n) Energieverlust sowie die Eindringtiefe z eines Ar^+ - Projektils (Einfallswinkel 45°) in eine Silber- Probe für ausgewählte Energien E_p bzw. Geschwindigkeiten v_p (nach SRIM2003).

$E_p [\text{keV}]$	$v_p [10^5 \text{ m/s}]$	$S_n \left[\frac{\text{eV}}{\text{\AA}} \right]$	$S_e \left[\frac{\text{eV}}{\text{\AA}} \right]$	$\frac{S_e}{S_n} [\%]$	$z [\text{\AA}]$
1	0,69	35,5	5,43	15	15
2	0,98	46,7	7,7	16	22
3	1,2	54	9,4	17	28
4	1,39	59,2	10,9	18	34
5	1,55	63,3	12,1	19	39
6	1,7	66,6	13,3	20	43
7	1,84	69,4	14,4	21	48
8	1,96	71,7	15,4	21	53
9	2,08	73,8	16,3	22	56
10	2,2	75,5	17,2	23	61
11	2,3	77,1	18	23	65
12	2,4	78,4	18,8	24	69
13	2,5	79,7	19,6	25	74
14	2,6	80,8	20,3	25	77
15	2,69	81,7	21	26	81

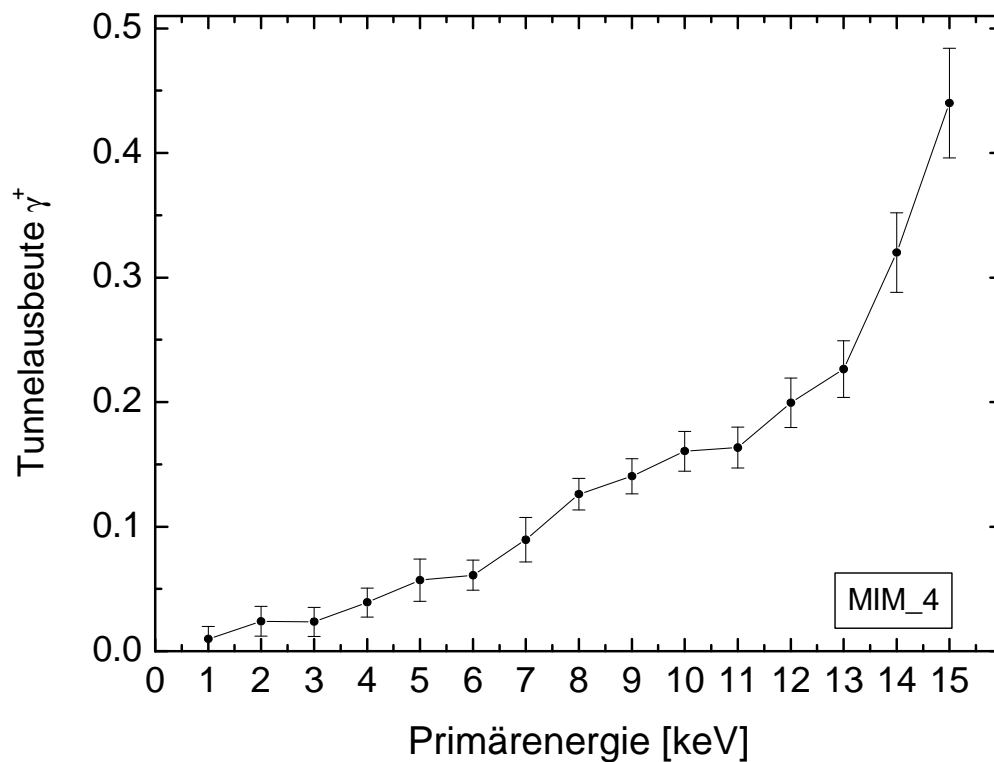


Abbildung 7-6: Abhängigkeit der Tunnelausbeute von der Primärenergie des Ar^+ -Projektils.

Diese Daten stammen aus einer Messung an einem ex-situ präparierten MIM-Kontakt mit einer Silberschichtdicke von 20 nm . Der Primärionenstrom ist sehr klein ($\leq 1\text{ nA}$) und wird mit dem femto Stromverstärker im Faradaycup gemessen. Die Ionenpulse sind dafür mit 357 ms sehr lang. Die Aufnahme der Tunnelströme erfolgt mit dem $1\text{E}10$ -Verstärker, der an der Aluminiumelektrode angeschlossen ist, die Silberelektrode ist geerdet. Der Tunnelstrom wird über 10 Ereignisse gemittelt (bei 1 keV Primärenergie sind 100 Mittelungen nötig). Der Ionenstrahl hat die räumlichen Ausmaße von $2 \times 2\text{ mm}^2$, so dass sich während einer Messung bei einer festen Energie die Ionendosis auf etwa $5 \cdot 10^{11}\text{ Ionen/cm}^2$ akkumuliert (bzw. $5 \cdot 10^{12}\text{ Ionen/cm}^2$ bei 1 keV). Bei einer gemittelten Zerstäubungsausbeute von 10 Atomen/Ion führt diese Ionendosis also zu einem verschwindenden Abtrag einer tausendstel Monolage der Deckelektrode. Während des gesamten Zyklus, der 36 Messungen bei jeweils fester Energie beinhaltet, wird weniger als 5% der ersten Monolage abgetragen. Die Messung ist in Hin- und Rückrichtung aufgenommen, das heißt erst wird die Energie erhöht und danach wieder erniedrigt. Die resultierenden Daten sind im Rahmen der Messgenauigkeit identisch.

Abbildung 7-6 zeigt eine deutliche Abhängigkeit der Tunnelausbeute von der Projektilenergie, die ähnlich zu Ergebnissen aus Experimenten zur Elektronenemission ins Vakuum ist. Das Signal zeigt einen monotonen Anstieg mit steigender Primärionenenergie. Mit zunehmender Beschussenergie wird mehr kinetische Energie in den Festkörper eingebracht, die sich in Anregung der Elektronen umwandeln kann.

Zur Untersuchung des Ladungszustands des Projektils auf die Tunnelausbeute wird ein weiterer MIM- Kontakt (20 nm dicke Silberelektrode) mit Argon- Ionen und Neutralteilchen mit Energien zwischen 5 und 15 keV beschossen und es wird ebenfalls die beschussinduzierte Tunnelausbeute ermittelt (Abbildung 7-7). Der Primärionenstrom wird in einem Faradaycup mit dem femto Stromverstärker gemessen, der Neutralteilchenstrom wird über die Neutralisationseffizienzen bestimmt (Tabelle 7-2). Der Argon- Partialdruck beträgt während der Messung mit Neutralteilchen $3 \cdot 10^{-7}$ mbar in der Kammer, bei der Messung mit Ionen $2 \cdot 10^{-8}$ mbar. Die Datenaufnahme erfolgt hier mit dem Strom- Spannungswandler des Potentiostaten, der mit einem Speicheroszilloskop (LeCroy 9450) ausgelesen wird. Dementsprechend hoch sind die Primärströme (einige hundert Nanoampere Ionen- bzw. Neutralteilchenstrom, Strahldurchmesser $2 \times 2 \text{ mm}^2$), jedoch ist die Primärpulslänge mit 20 ms relativ kurz. Es wird über fünf Pulse gemittelt. Die Aufnahme der Signale für Ionen- und Neutralteilchenbeschuss erfolgt nacheinander bei fester Primärenergie. Die Dosis ist somit im Bereich von $1 \cdot 10^{13} \text{ Teilchen/cm}^2$ pro Messung des Tunnelstroms bei einer festen Primärenergie. Die gesamte in Abbildung 7-7 dargestellte Messreihe umfasst 40 Messungen, denn nach jeder Änderung der Primärenergie wird zur Kontrolle wieder bei 10 keV gemessen. Die Tunnelausbeute ist für 10 keV Beschuss während der Messreihe konstant. Am Ende der Messreihe sind dann auch nur etwa $4 \cdot 10^{15} \text{ Ag-Atome/cm}^2$ von der Deckelektrode abgetragen worden (bei einer über alle Energien gemittelten Zerstäubungsausbeute von 10 Atomen/Ion), was knapp einer Monolage Silber entspricht.

Die folgende Tabelle zeigt, wie die Neutralteilchenströme und die Tunnelausbeuten unter Ionen- und Neutralteilchenbeschuss bestimmt werden:

Tabelle 7-2: Details zur Bestimmung des Neutralteilchenstroms.

E_p [keV]	I_0^+ [nA]	I_t^+ [nA]	γ^+	σ_S^{MIM} [Å ²]	σ_N [Å ²]	p_{Rohr} [mbar]	I^0 [nA]	I_t^0 [nA]	γ^0
5	189	5,4	0,029	9	30	0,00124	79,1	3	0,038
6	263	12	0,046	7	31,6	0,00124	119,8	6	0,05
7	335	22	0,066	5	33,2	0,00124	165,5	10	0,06
8	407	36	0,089	2,6	35	0,00124	220,6	17	0,077
9	481,5	53	0,11	0,15	36,5	0,00124	284,6	25	0,088
10	534	75	0,14	0,1	38	0,00124	324	32	0,099
11	591	106	0,18	0,1	41,5	0,00124	377,6	43	0,11
12	638	140	0,22	0,1	43	0,00124	416	53	0,13
13	667	172	0,26	0,1	44	0,00124	440,5	68	0,15
14	681	212	0,31	0,1	45	0,00124	455,3	78	0,17
15	647	241	0,37	0,1	46	0,00124	437,7	88	0,20

Erklärungen:

 I_0^+ : gemessener Ionenstrom, I_t^+ : gemessener Tunnelstrom unter Ionenbeschuss

$$\gamma^+ = \frac{I_t^+}{I_0^+};$$

berech. Neutralteilchenstrom: $I^0 = I_0^+ \cdot \exp(-2 \cdot 10^{21} \cdot \sigma_s^{MIM} \cdot p) \cdot [1 - \exp(-2 \cdot 10^{21} \cdot \sigma_n \cdot p)];$ I_t^0 : gemessener Tunnelstrom unter Neutralteilchenbeschuss

$$\gamma^0 = \frac{I_t^0}{I^0};$$

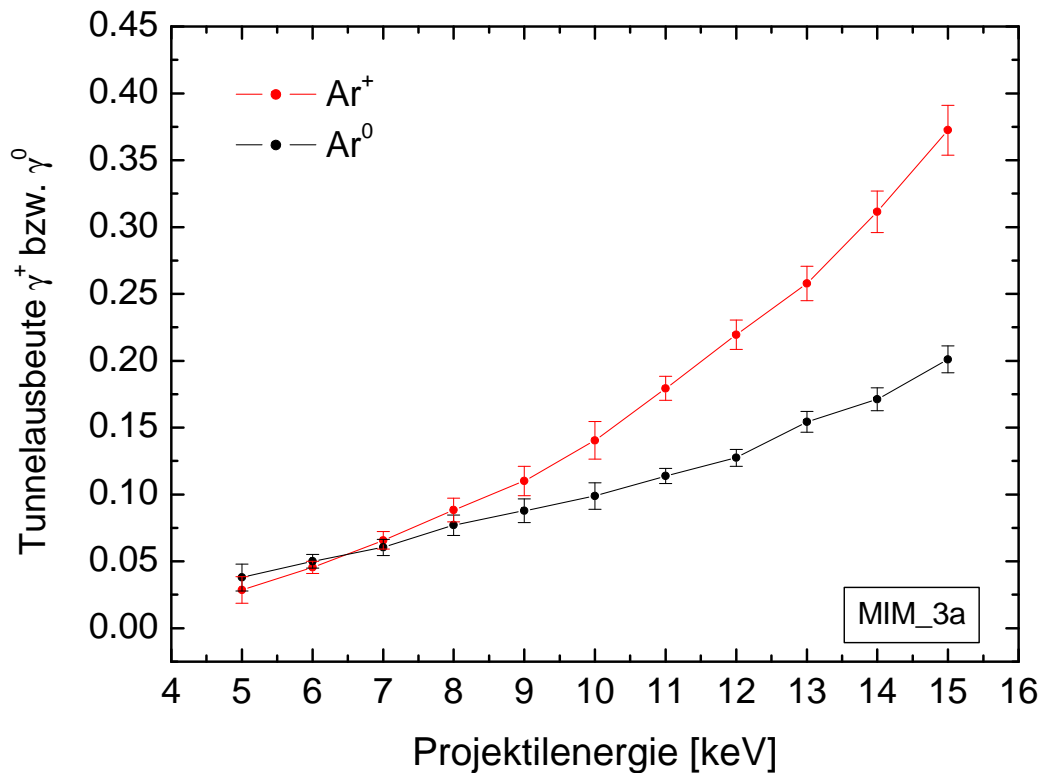


Abbildung 7-7: Energieabhängigkeit der beschussinduzierten Tunnelausbeute für Argon- Ionen und Neutralteilchen.

Die Tunnelausbeuten steigen in beiden Fällen mit zunehmender Projektilenergie an, oberhalb von 6 keV ist die Ausbeute unter Ionenbeschuss größer als unter Neutralteilchenbeschuss. Bei 5 und 6 keV ist sowohl der Primärstrom als auch die Ionenbeschussinduzierte Anregung gering. Da als Messgerät der Potentiostat benutzt wird, ist die Messungenauigkeit relativ groß. Daher kann hier für die beiden niedrigsten Energien nicht unterschieden werden, für welchen Ladungszustand des Projektils die Ausbeute größer ist.

Dem neutralen Projektil fehlt im Gegensatz zum Ion die potentielle Energie, so dass die Anregung des Elektronensystems schwächer ausfällt, was sich in einer geringeren Tunnelausbeute zeigt. Beim Neutralteilchen kann es nur zur Anregung durch kinetische Effekte kommen, beim Ion wird die Summe aus potentieller und kinetischer Anregung als Tunnelstrom gemessen. Somit müsste im Prinzip die Differenz der beiden Kurven den alleinigen Beitrag der potentiellen Anregung wiedergeben. Diese Differenz ist aber energieabhängig, was aus den unterschiedlichen Steigungen der Kurven folgt. In der Literatur gibt es nur wenige vergleichende Messungen der beschussinduzierten Elektronenemission ins Vakuum unter Ionen- und Neutralteilchenbeschuss, und die Ergebnisse sind uneinheitlich. So kommen zwei Veröffentlichungen aus den 60er Jahren zu gegensätzlichen Resultaten. Medved et al. [88] untersuchten die Elektronenausbeuten

von Molybdän unter Ar^+ - und Ar^0 - Beschuss im Energiebereich zwischen 500 und 2500 eV. In diesem Bereich steigt die Ausbeute linear mit der Energie, allerdings ist die Steigung für Ionenbeschuss um den Faktor 1,5 größer als für Neutralteilchenbeschuss. Als Konsequenz daraus wird angegeben, dass die potentielle Emission energieabhängig sein müsse. Allerdings fanden Arifov et al. [89] für die gleiche Projektil- Target Kombination zwar ebenfalls einen nahezu linearen Zusammenhang zwischen der Ausbeute und der Primärenergie im Bereich von 1-2 keV, jedoch sind die Steigungen für Ionen und Neutralteilchen identisch. Daher werde die Elektronenemission hauptsächlich durch die kinetische Energie der Projektile ausgelöst, der Beitrag der potentiellen Emission zeige sich nur durch einen offset zwischen den Kurven für Ionen- und Neutralteilchenbeschuss. Bei diesen älteren Arbeiten muss jedoch immer berücksichtigt werden, dass nicht unter UHV- Bedingungen gearbeitet wurde und somit keine definierten Zustände der Oberflächen vorlagen.

Es gibt einige neuere Veröffentlichungen von den Gruppen um HP. Winter, F. Aumayr und dem Theoretiker A. Arnau, die auf die Trennung von potentieller und kinetischer Emission (PE und KE) von Elektronen ins Vakuum abzielen [15,67,90,91]. In Ref. [15] wird gezeigt, dass der Unterschied in der Elektronenausbeute ins Vakuum bei Ar^+ - und Ar^0 - Projektilen nichts mit PE zu tun hat, sondern auf einen ladungszustandsabhängigen elektronischen Energieverlust $dE/dx|_e$ zurückzuführen ist. Bewegt sich ein ursprünglich einfach positiv geladenes Projektil durch die obersten Lagen des Festkörpers, so ändert sich der Ladungszustand von $+1$ direkt vor der Oberfläche zu einem Gleichgewichtsladungszustand <1 tief im Festkörper. Dieser Prozess kann durch Ratengleichungen beschrieben werden. Für ein neutrales Projektil ist der elektronische Energieverlust kleiner als der für ein Ion aufgrund der Abschirmung durch das zusätzliche Elektron. So zeigen Messungen der Elektronenemission ins Vakuum ($2\text{ keV} - 16\text{ keV } Ar^{+,0} \rightarrow Au$), dass das Verhältnis γ^0/γ^+ ungefähr $0,9 \pm 0,1$ beträgt. Das Verhältnis der Tunnelausbeuten für den Silber- MIM- Kontakt unter Ionen- und Neutralteilchenbeschuss ist dagegen deutlich energieabhängig. Abgesehen von den Werten bei 5 und 6 keV, die hier im Rahmen der Messgenauigkeit als identisch angesehen werden, zeigt sich ein systematischer Trend für γ^0/γ^+ : das Verhältnis sinkt von 0,9 bei 7 keV Primärenergie auf 0,55 bei 15 keV.

Trotz der sehr sorgfältigen Auswertung der SNMS- Experimente zur Neutralisationseffizienz ist der Neutralteilchenstrom mit einem Fehler behaftet. Denn der Neutralisationsquerschnitt steigt, wie gezeigt, entgegen den Ergebnissen aus der Literatur mit zunehmender Energie an. Daraus folgt für hohe Energien ein Neutralteilchenstrom, der zu groß sein kann, was zu einer zu kleinen Tunnelausbeute unter Neutralteilchenbeschuss führt. Des Weiteren ist der Druck im Rezipienten bei der eben diskutierten Messung mit $2 \cdot 10^{-8}$ bzw. $3 \cdot 10^{-7}$ mbar relativ hoch. Daher ist eine weitere Messung mit Ionen und neutralen Projektilen bei geringerem Druck durchgeführt worden. Bei der Messung der Tunnel-

ausbeute unter Ionenbeschuss ist nun der Druck im Rezipienten $3 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ und bei der Messung der Tunnelausbeute unter Neutralteilchenbeschuss ist der Druck nur $5 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$. Es wird angenommen, dass Streuprozesse dann zu vernachlässigen sind. Der Neutralteilchenstrom wird durch die einfache Formel $I^0(p) = I_0^+ - I^+(p)$ bestimmt. Bei diesem Experiment ist der Neutralteilchenstrom nicht zusätzlich mit der SNMS- Methode bestimmt worden. Die so ermittelte Tunnelausbeute ist in Abbildung 7-8 gezeigt.

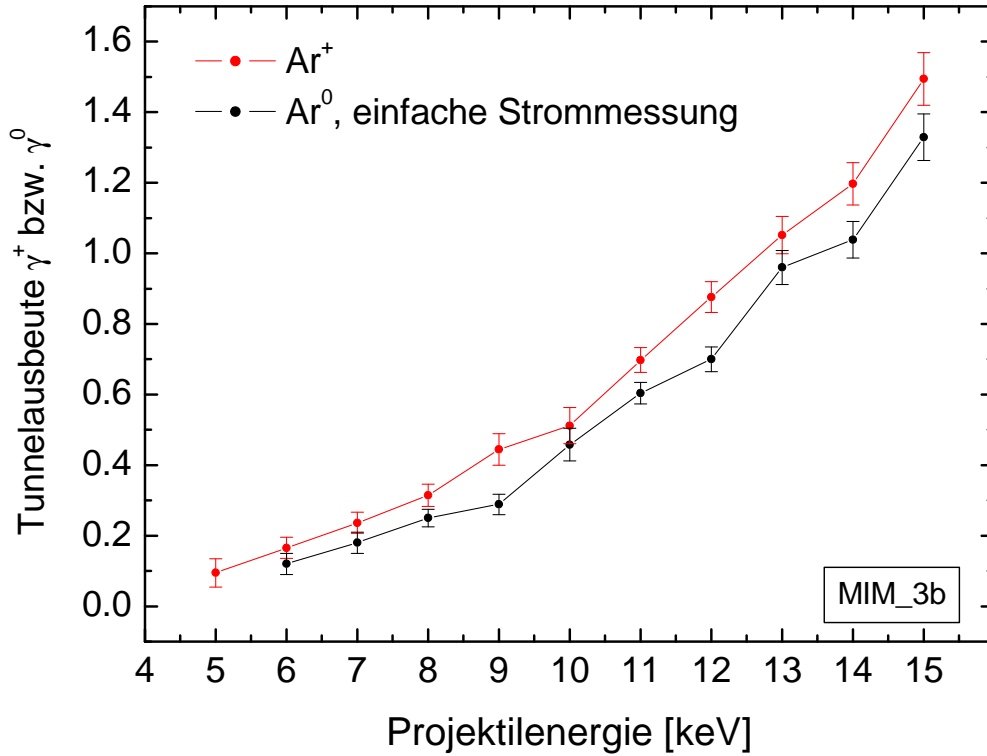


Abbildung 7-8: Eine weitere Messung zur Energieabhängigkeit der beschussinduzierten Tunnelausbeute für Argon- Ionen und Neutralteilchen.

Im Falle der einfachen Strommessung ist nun die Tunnelausbeute für die neutralen Projektile über den gesamten Energiebereich kleiner als die für die Ionen. Das Verhältnis γ^0/γ^+ beträgt nun für 6 keV etwa $0,7$ und steigt bis 15 keV auf $0,9$ an (bei 5 keV konnte aufgrund des niedrigen Neutralteilchenstroms keine Tunnelausbeute γ^0 gemessen werden). Nun ist der Unterschied in der Tunnelausbeute zwischen den beiden Projektilen nicht mehr so ausgeprägt. Das könnte mit einem zusätzlichen Beitrag zum Tunnelstrom durch die Umwandlung der potentiellen Energie des ionischen Projektils erklärt werden.

Zur Klärung der Frage, ob der Unterschied in den Messungen zwischen geladenen und neutralen Projektilen auf den unterschiedlichen ladungszustandsabhängigen elektronischen Energieverlust oder auf den Einfluss der potentiellen

Energie des Projektils zurückzuführen ist, müssen noch weitere Experimente durchgeführt werden. Insbesondere sollte versucht werden, den Neutralteilchenstrom mit Hilfe eines Microchannelplates zu messen.

Zum Studium des Einflusses der unterschiedlichen Eindringtiefen der Projektile mit verschiedenen Energien wird die Energieabhängigkeit bei unterschiedlichen Schichtdicken der Silber- Deckelektrode untersucht. Dazu sind in Abbildung 7-9 Messungen an zwei in- situ präparierten MIM- Kontakten mit Schichtdicken von 20 nm bzw. 44 nm dargestellt.

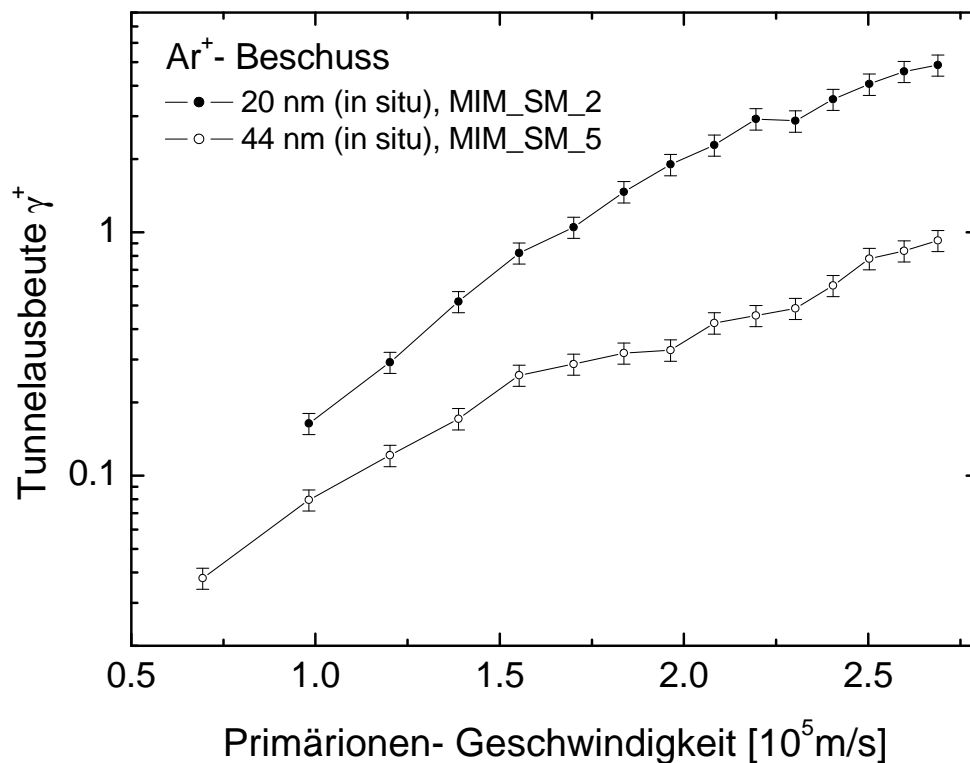


Abbildung 7-9: Tunnelausbeute als Funktion der Primärionengeschwindigkeit (entsprechend $E=1-15\text{ kV}$) für zwei unterschiedliche Schichtdicken der Silber- Deckelektrode.

Die Kurve mit den geschlossenen Symbolen zeigt eine Messung an einem MIM- Kontakt mit einer Silberschichtdicke von 20 nm . Der Primärionenstrom ist in der Größenordnung von 100 pA und damit wieder sehr klein, die Pulse sind 200 ms lang, jede Messung wird über fünf Pulse gemittelt. Der Primärionenstrom wird im Faradaycup gemessen. Die Aufnahme der Tunnelströme erfolgt mit dem $1E10$ - Verstärker, der über den $BUF601$ an das Oszilloskop angeschlossen ist. Der Ionenstrahldurchmesser liegt im Bereich von 1 mm^2 , so dass auch hier der Schichtabtrag zu vernachlässigen ist.

Die Kurve mit den offenen Symbolen zeigt die Ergebnisse mit einer Schichtdicke von 44 nm . Die Datenaufnahme wird in der gleichen Weise wie bei der Messung an der 20 nm in- situ Probe durchgeführt. Nur wird der Primärionenstrom hier nicht im Faradaycup gemessen, sondern auf dem auf einer Bias-Spannung von 20 V liegendem Probenhalter, damit Sekundärelektronen die Probe nicht verlassen können.

Die Tunnelausbeute ist hier logarithmisch gegen die Geschwindigkeit der Primärionen aufgetragen. Denn aus der Theorie zur Ioneninduzierten Elektronenemission ins Vakuum folgt, dass die Sekundärelektronenausbeute ins Vakuum proportional zum elektronischen Energieverlust des Projektils ist [28,92,93], der wiederum proportional zur Geschwindigkeit des Projektils ist. Für den Fall der MIM- Kontakte ist hier noch eine exponentielle Abhängigkeit der Tunnelausbeute von der Primärionengeschwindigkeit vorhanden.

Die Tunnelausbeute ist erwartungsgemäß kleiner für den MIM- Kontakt mit der dickeren Deckelektrode. Bei der dickeren Schicht müssen die angeregten Elektronen eine größere Strecke zurücklegen, bevor sie an die Tunnelbarriere gelangen. Allerdings ist der qualitative Verlauf der beiden Kurven nicht identisch, die Differenz nimmt mit zunehmender Energie zu. Bei der 20 nm dicken Schicht ist der Rückgang der Ausbeute mit abnehmender Energie stärker als bei der 44 nm dicken Schicht. Je größer die Primärenergie E_P , desto tiefer, d. h. näher an der Oxidgrenzfläche, werden die Elektronen erzeugt (Tabelle 7-1). Der Ort, an dem die Elektronen im Mittel erzeugt werden, sei $\bar{z}_{\text{erz}} = R(E_P)$. R ist die mittlere Reichweite der Ionen in Abhängigkeit von der Primärenergie (Formel (1.1)). Dann kann eine effektive Schichtdicke $d_{\text{eff}} = d - \bar{z}_{\text{erz}}$ definiert werden. Diese wird mit zunehmender Primärenergie kleiner. Die Schwächung der angeregten Elektronen wird durch $\exp(-d_{\text{eff}}/\lambda_{\text{eff}})$ beschrieben (Formel (7.4)). Für zwei verschiedene Schichtdicken d_1 und d_2 ergibt sich als Verhältnis der beiden Abschwächungsfaktoren A_1 bzw. A_2 :

$$\frac{A_1}{A_2} = \exp \left[- \left\{ \left(\frac{d_1 - R(E_P)}{\lambda_{\text{eff}}} \right) - \left(\frac{d_2 - R(E_P)}{\lambda_{\text{eff}}} \right) \right\} \right] = \exp \left[- \frac{d_1 - d_2}{\lambda_{\text{eff}}} \right] \quad (7.5)$$

Die energieabhängige Reichweite der Projektile fällt hier heraus, also sollte sich der qualitative Verlauf der Tunnelausbeute mit der Primärenergie bei verschiedenen Silberschichtdicken nicht ändern.

Das gibt Anlass, die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse genauer zu untersuchen. Dazu sind in Abbildung 7-10 verschiedene Messdaten zur Tunnelausbeute unter Ionenbeschuss zusammengefasst. Dabei bedeuten gleiche Farbe gleiche Schichtdicke und gleiche Symbolart gleiche Präparationsmethode (dreieckig: ex- situ, rund: in- situ).

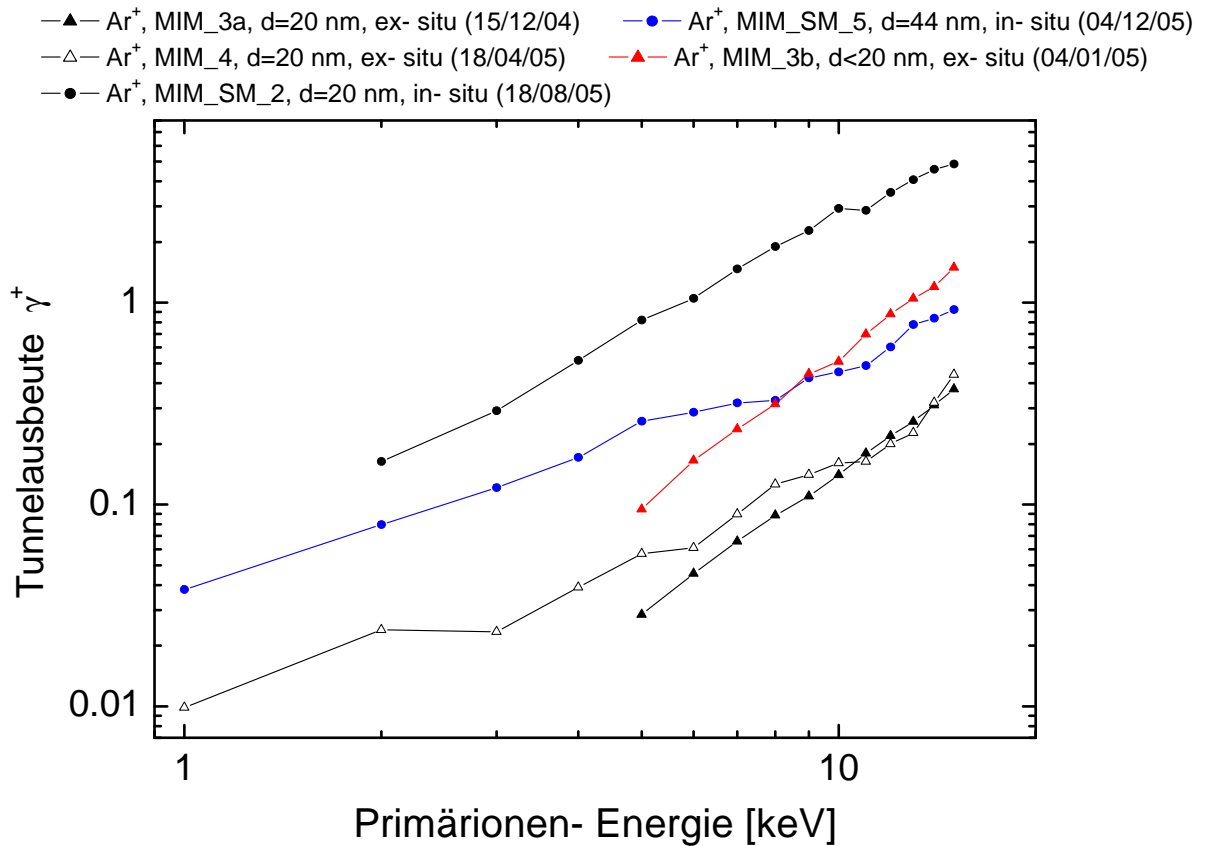


Abbildung 7-10: Übersicht über Messungen zur Energieabhängigkeit der Tunnelausbeute bei verschiedenartig präparierten MIM-Kontakten und bei verschiedenen Schichtdicken der Silberdeckelektrode.

Am kleinsten sind die Tunnelausbeuten für ex- situ präparierte MIM-Kontakte mit der Schichtdicke von 20 nm. Der Vergleich der Messdaten von MIM_3a und MIM_4 zeigt, dass die Tunnelausbeute in beiden Fällen zwar in die gleiche Größenordnung fällt, aber trotz der identischen Präparation der qualitative Verlauf mit der Primärionenenergie verschieden ist. So ist in diesem Fall die Übereinstimmung bei hohen Energien durchaus gut, bei niedriger Energie liegt zwischen den beiden Messungen etwa ein Faktor zwei.

Aus den Messreihen MIM_4 und MIM_SM_5, die hinunter bis 1 keV gehen, wird deutlich, dass eine Schwelle für die kinetische Emission hier nicht zu erkennen ist. Die Schwelle für die kinetische Emission von Elektronen ins Vakuum liegt bei Metallen unterhalb von 1 keV [94].

Eine etwa um den Faktor drei höhere Tunnelausbeute ergibt sich für MIM_3b, bei dem die Schicht kleiner als 20 nm ist. Die genaue Schichtdicke ist nicht bekannt. Bei einer effektiven mittleren freien Weglänge der Elektronen für ex- situ präparierte MIM-Kontakte von etwa 9 nm (Kapitel 0) ergibt sich für die Abschwächung $\exp(-d/\lambda_{eff})$ bei der 20 nm dicken Schicht (MIM_3a) ein Faktor

von 0,11. Rechnerisch ergibt sich somit für MIM_3b eine Schichtdicke von etwa 10 nm. Nachdem MIM_3b nach dieser Messung der Energieabhängigkeit noch weiter mit Ionen beschossen wurde, änderte sich sofort die Kennlinie, die Oxidschicht ist durch Ionen zerstört worden. Sieht man sich Abbildung 7-3 an, so erkennt man, dass der MIM- Kontakt dort bei einer Schichtdicke kleiner als 10 nm zerstört wird. Daher ist der rechnerische Wert der Schichtdicke für MIM_3b durchaus plausibel.

Die höchste Tunnelausbeute ergibt sich für den in- situ präparierten MIM_SM_2 mit einer Schichtdicke von 20 nm. Bei der höchsten Energie von 15 keV werden pro auftreffendes Ion fünf Elektronen detektiert. Die bei tiefen Temperaturen präparierten MIM- Kontakte zeigen in der Regel eine zehn Mal höhere Tunnelausbeute als diejenigen, bei denen die Silberschicht bei Raumtemperatur gewachsen ist.

Als Fazit bleibt festzuhalten, dass die Größenordnung der Tunnelausbeuten für verschiedene MIM- Kontakte vorherzusagen ist, wenn die Silberschichtdicke und die Art der Präparation (in- situ oder ex- situ) bekannt sind. Details wie z. B. die Steigung der Kurve als Funktion der Primärenergie lassen sich jedoch nicht eindeutig vorhersagen.

7.5 MIM- Spektroskopie

Alle bisherigen Experimente wurden mit einer Tunnelspannung von 0 V durchgeführt. Durch Anlegen einer solchen Tunnelspannung an eine Elektrode des MIM- Kontakts wird dieser ein energiedispersives Element. Wird z. B. die Silberelektrode auf eine gegenüber dem Aluminium positive Spannung gelegt, so verschiebt sich das Fermi- Niveau des Silbers nach unten (Abbildung 7-11). Das hat zwei Konsequenzen: zum einen können nun heiße Elektronen mit Anregungsenergien kleiner als $e \cdot U$ über dem Fermi- Niveau nicht mehr tunneln, da auf der Seite des Aluminiums alle Zustände besetzt sind (streng nur bei $T = 0\text{ K}$). Zum anderen wird das Tunneln über die Barriere für die Elektronen erschwert, denn die Barriere wird höher bzw. aufgrund ihrer Asymmetrie zunächst dicker. Die Tunnelwahrscheinlichkeit nimmt dementsprechend ab. Das gleiche gilt umgekehrt für die Löcher, die durch den unteren Teil der Barriere tunneln. Mit zunehmender positiver Spannung gibt es im Silber immer mehr Zustände, in die Elektronen vom Aluminium hinein tunneln können.

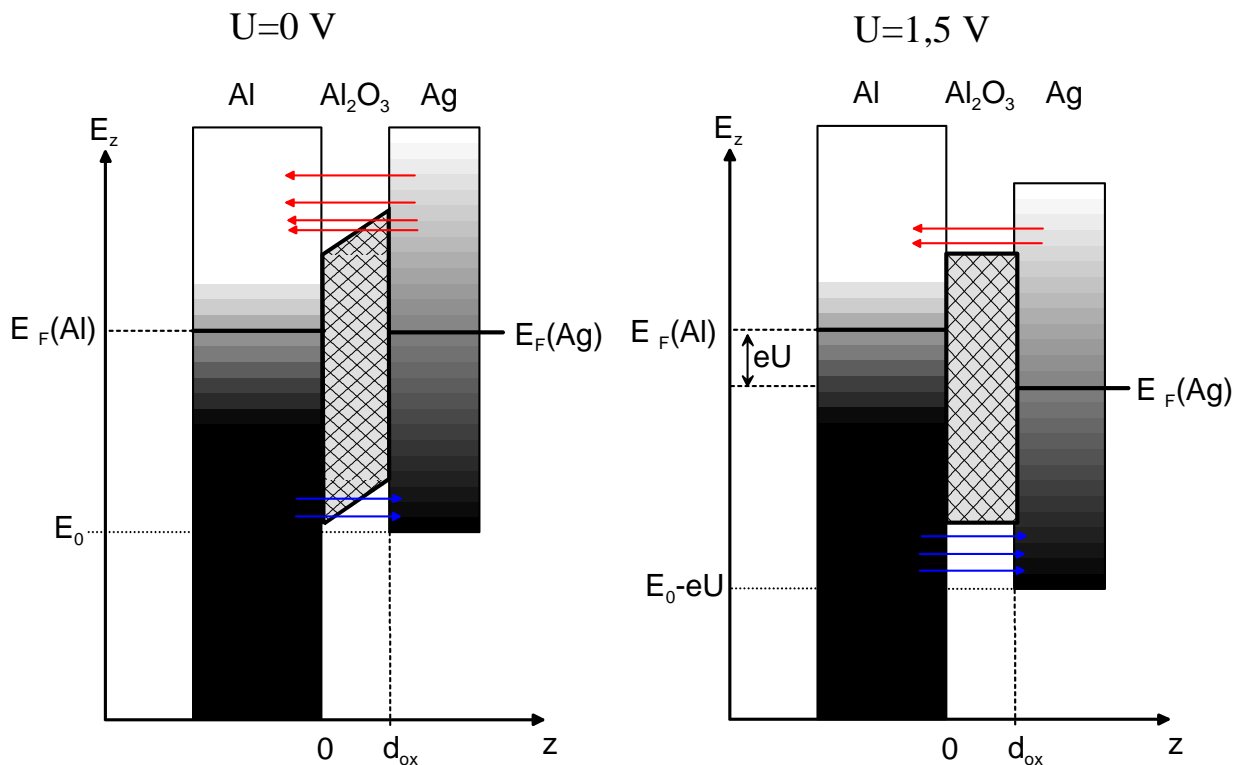


Abbildung 7-11: Der MIM- Kontakt als dispersives Element. Durch Anlegen einer Tunnelspannung zwischen die beiden Metallelektroden lassen sich die Fermi- Niveaus gezielt gegeneinander verschieben und so verschiedene Tunnelkanäle öffnen oder schließen, was durch die Anzahl der Pfeile angedeutet ist.

Ist nun durch den Ionenbeschuss die Elektronentemperatur im Silber erhöht, so entstehen Elektronen- Loch Paare im Silber. Die Elektronen mit Anregungsenergien $> E_F^{Al}$ tunneln durch oder über die Barriere und die zugehörigen Löcher tunneln unten durch die Barriere. Es wird angenommen, dass die Löcher im Silber genauso mobil sind wie Elektronen und dass die effektiven Massen der Löcher und Elektronen gleich der Ruhemasse der Elektronen sind. Dann kann man sich den Löcherstrom vom Silber ins Aluminium als einen Elektronenstrom vom Aluminium ins Silber vorstellen.

Im Experiment wird der Gesamtstrom gemessen. Die Vorzeichen seien so, dass Elektronen, die vom Silber ins Aluminium tunneln, zu positiven Strömen führen. Der Gesamtstrom ist also positiv, wenn der Elektronenstrom vom Silber ins Aluminium den Löcherstrom überwiegt und negativ, wenn der Löcherstrom größer ist. In Abbildung 7-12 ist das Ergebnis für einen ex- situ präparierten MIM für zwei verschiedene Primärionenenergien gezeigt.

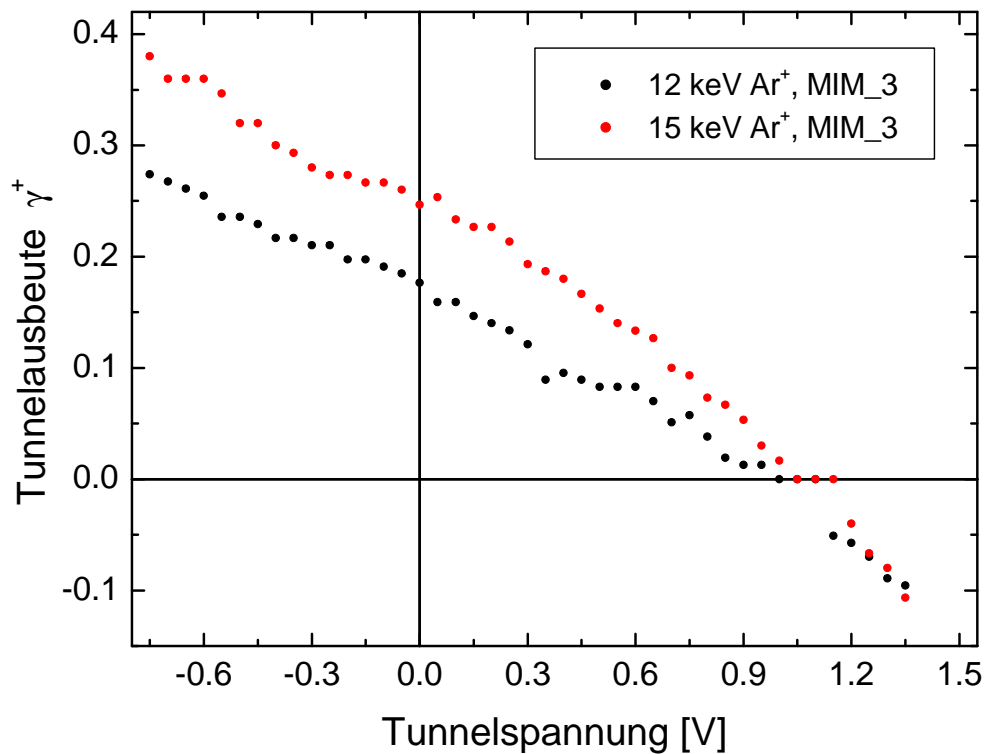


Abbildung 7-12: Gemessene Tunnelausbeute als Funktion der Tunnelspannung für verschiedene Primärenergien der Projektile.

Der bei Tunnelspannung $U_t \neq 0$ fließende Gleichstrom wird vom gepulsten ionenbeschussinduzierten Signal abgezogen. Wird die Tunnelspannung erhöht, nimmt das ionenbeschussinduzierte Signal ab, der Gleichstrom indes nimmt zu. In dem Fall muss ein kleines transientes Signal auf einem Gleichstromanteil gemessen werden, der sehr viel größer als das transiente Signal selbst ist. Die empfindlichen Stromverstärker ($1E10 - 1E8$) eignen sich dafür nicht, da sie schon bei sehr kleinen Strömen in Sättigung sind. Daher werden die Tunnel-spektroskopie- Messungen bei hohen Tunnelspannungen mit dem Strom- Spannungswandler des Potentiostaten (max. Verstärkung von $1 \cdot 10^7$) durchgeführt. Allerdings ist die Auflösung dann dementsprechend begrenzt, was zu einem nicht messbaren Signal um den Nulldurchgang des Tunnelstroms führt.

Die Tatsache, dass der Tunnelstrom sein Vorzeichen wechselt, ist prinzipiell nur durch das Vorhandensein des Löcherstroms neben dem Elektronenstrom zu verstehen. Die Messgröße „Tunnelstrom“ ist ein Nettostrom aus Elektronen und Löchern, die zwischen dem Silber und Aluminium tunneln. Ein Tunnelstrom (Tunnelausbeute) von Null bedeutet demnach, dass die Löcher- und Elektronenströme gleich groß und entgegengesetzt sind.

Die gemessene Tunnelausbeute hängt von der Beschussenergie des Projektils ab (Gegenstand von Kapitel 7.4). Bei höherer Beschussenergie ist die Tunnelausbeute größer als bei niedrigerer. In Zusammenhang mit dem Modell aus Kapitel 1.3 wird dies mit einer stärkeren Anregung des elektronischen Systems bei höherer Primärenergie interpretiert. Aufgrund der schlechten Auflösung um den Nulldurchgang bei der Messung mit den offenen Symbolen aus Abbildung 7-12 kann aus diesen Ergebnissen nicht festgestellt werden, ob auch der Nulldurchgang von der Primärionenenergie abhängt.

7.5.1 Simulation des gemessenen Spektrums

In Kapitel 1.3 sind die Grundlagen für die Beschreibung des Tunnelprozesses erläutert worden. Mit dem Computerprogramm Maple ⁹ wird nun an einem Beispiel die gemessene Tunnelausbeute als Funktion der Tunnelspannung simuliert. Dabei werden die Parameter der Barriere (Tabelle 1-1) so gewählt, dass die Ergebnisse der Messung mit dem ex- situ präparierten MIM- Kontakt aus Abbildung 7-12 am besten wiedergegeben werden. Damit soll gezeigt werden, dass die Tunnelspektroskopie- Messungen prinzipiell mit dem in Kapitel 1.3 entwickelten Tunnelmodell für MIM- Kontakte verstanden werden können. Wesentlicher Input der Simulation sind die Tunnelwahrscheinlichkeit (Formel (1.46)) und die Tunnelstromdichte (Formel (1.59)):

$$p(E, U_t) = \exp \left[-2 \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \int_0^{d_{ox}} \left(\frac{(E - V(U_t, z))(E - V(U_t, z) + E_{gap})}{E_{gap}} - E_p \right) dz \right]$$

$$j_t(U_t, T_0, T_e) = \frac{e_0 \cdot m}{2\pi^2 \hbar^3} \times$$

$$\int_0^\infty dE_z \int_{E_0 - E_z}^\infty dE_p \left\{ p(E_z, E_p, U_t) \cdot \left[f_{Ag}(E_z + E_p, T_e, U_t) - f_{Al}(E_z + E_p, T_0) \right] \right\}$$

(7.6)

⁹ Maple ist eine für mathematische Anwendungen optimierte Programmiersprache. Version Maple 10, © Maplesoft (Waterloo Maple Inc.). <http://www.maplesoft.com>

Variablen:

T_0, T_e : Elektronentemperatur im Aluminium bzw. Silber

U_t : Tunnelspannung

E_z, E_p : Senkrecht- und Parallelkomponente der Elektronenenergie

z, d_{ox} : Ortsvariable der Barriere, Dicke der Barriere

E_0 : Energienullpunkt (Unterkante Leitungsband Aluminium)

Der für die Simulationen verwendete Maple- Code findet sich im Anhang.

Die Integration über die Parallel- und Senkrechtkomponenten der Energie der Elektronen ist je nach Integrationsbereich und -Schrittweite sehr zeitaufwendig (bis zu mehreren Stunden für ein Tunnelspektrum mit 10 Punkten mit Maple 10 unter Linux auf einem 2,8 GHz Xeon Prozessor mit 2 GB Arbeitsspeicher). Zunächst werden daher die Ergebnisse der Simulation für $j_t(U_t, T_0, T_e)$ als Funktion der Integrationsweite bzgl. E_z untersucht, während im gesamten Code $E_p = 0$ gesetzt wird (eindimensionaler Fall). Demnach reicht eine Integration bzgl. E_z von E_0 bis 30 eV in $N=300$ Schritten aus. Eine weitere Vergrößerung des Integrationsbereichs und/oder Verfeinerung der Schrittweite ändern das Ergebnis erwartungsgemäß nicht mehr, denn eine obere Grenze von 30 eV bedeutet immerhin eine Anregungsenergie von knapp 19 eV über der Fermienergie. Die Parallelkomponente der Energie E_p wird dann über verschieden große Bereiche mit verschiedenen Schrittweiten integriert, während die Integration bzgl. E_z unverändert von E_0 bis 30 eV ($N=300$) ausgeführt wird. Die Rechnungen konvergieren gegen den Wert von etwa $5,5 \cdot 10^7 \text{ A/m}^2$. Das Ergebnis wird ungenauer bei einer schlechteren Auflösung von ΔE_p .

Tabelle 7-3: Zur Abhängigkeit der Simulation von der Integration über die Parallelkomponente der Energie E_p . Rechnung für $U_t = 0$, $T_0=300$ K, $T_e=3000$ K mit folgenden Barrierenparametern: $\phi^{Al} = 2,4$ eV, $\phi^{Ag} = 3,3$ eV, $E_{gap} = 6,7$ eV, $d_{ox} = 2,5$ nm.

E_p [eV]	N	ΔE_p [eV]	$j(0, 300, 3000)$ [10^7 A m $^{-2}$]
0..0,01	100	$1 \cdot 10^{-4}$	0,19
0..0,1	100	$1 \cdot 10^{-3}$	1,6
0..1	100	0,01	5,2
0..10	100	0,1	5,5
0..20	100	0,2	5,7
0..40	100	0,4	6,3
0..100	100	1	10
0..20	500	0,04	5,5
0..50	500	0,1	5,5

Ein erster Test des Maple- Codes kann der Vergleich der berechneten Stromdichte j_t mit der Richardson- Dushman Gleichung sein, die die thermische Elektronenemission ins Vakuum beschreibt [95,96]:

$$j_e^{vac} = \left(\frac{m_e \cdot e}{2\pi^2 \hbar^3} \right) \cdot (k_B T_e)^2 \cdot \exp\left(-\frac{\phi}{k_B T_e}\right) \quad (7.7)$$

Für Silber mit einer Austrittsarbeit von $\phi = 4,6$ eV und einer Temperatur des Silbers von 3000 K ergibt sich nach der Richardson- Dushman Formel eine Stromdichte von Elektronen ins Vakuum von $2 \cdot 10^5$ A/m 2 . Temperatur meint in diesem Fall sowohl Elektronen- als auch Gittertemperatur, denn Phononen und Elektronen sind im thermodynamischen Gleichgewicht.

Für einen Vergleich mit Formel (7.7) muss der Maple- Code modifiziert werden: eine symmetrische Barriere mit 4,6 eV Höhe auf beiden Seiten und eine „unendlich“ dicke Oxidbarriere simulieren die Vakuumbarriere, eine „unendlich“ große Energielücke im Oxid (100 eV) schaltet den Löcherstrom aus. Die Maple- Simulation liefert mit diesen Werten eine Stromdichte von ebenfalls

$2 \cdot 10^5 \text{ A/m}^2$. Dies zeigt insbesondere, dass die Kalibrierung des berechneten Tunnelstroms korrekt ist.

E_z - aufgelöste Spektren (für den Spezialfall $E_p = 0$) zeigen, bei welcher Energie der Beitrag zum Gesamt-Tunnelstrom am größten ist. Dazu sind in Abbildung 7-13 simulierte Spektren als Funktion von E_z für verschiedene Tunnelspannungen und Elektronentemperaturen im Silber gezeigt. Die dabei verwendeten Parameter ϕ^{Ag} und E_{gap} der Barriere weichen von denen aus Tabelle 1-1 ab (dort ist $\phi^{Ag} = 3,9 \text{ eV}$ und $E_{gap} = 8,3 \text{ eV}$). Diese beiden Parameter wurden so gewählt, da mit ihnen das gemessene Tunnelspektrum aus Abbildung 7-12 am besten simuliert werden kann, wie später gezeigt wird. Die Barrierenhöhe auf der Silberseite kann aufgrund der unterschiedlichen Präparationen des hier verwendeten MIM- Kontakts und denen, die in Tabelle 1-1 vermessen wurden, verschieden sein. Mit dem Argument kann auch plausibel gemacht werden, warum die Energielücke hier kleiner ist. Beim Aufdampfen der Silberschicht können unter Umständen leitende Fehlstellen im Oxid gebildet werden, die die Energielücke effektiv verringern.

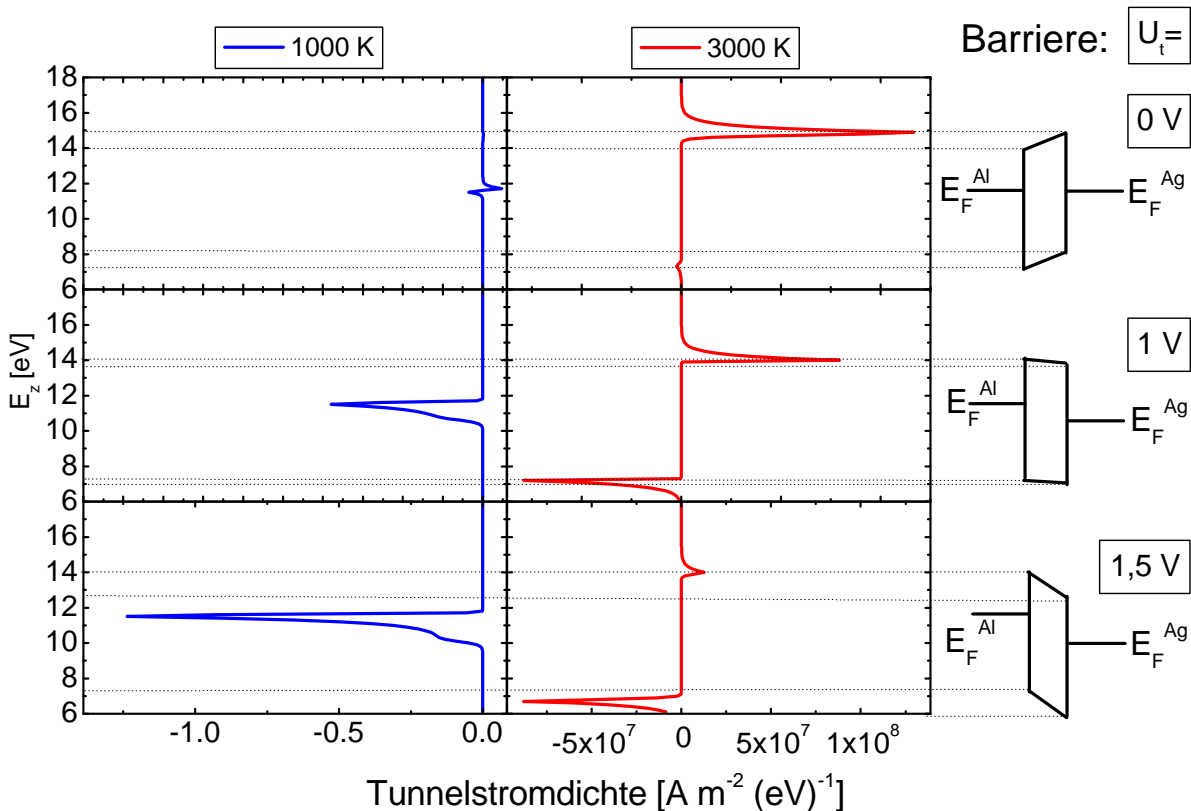


Abbildung 7-13: Simulierte E_z – aufgelöste Tunnelspektren für verschiedene Tunnelspannungen und Elektronentemperaturen im Silber. Barrierenparameter: $\phi^{Al} = 2,4 \text{ eV}$, $\phi^{Ag} = 3,3 \text{ eV}$, $E_{gap} = 6,7 \text{ eV}$, $d_{ox} = 2,5 \text{ nm}$.

In dieser Darstellung bedeuten ein Peak nach rechts einen Elektronenstrom vom Silber ins Aluminium und ein Peak nach links einen Löcherstrom vom Silber ins Aluminium.

Zunächst wird das linke Teilbild diskutiert. Das simulierte Spektrum für eine Elektronentemperatur von 1000 K zeigt im Wesentlichen folgendes: bei $U_t=0\text{ V}$ tunneln die meisten Elektronen am Fermi- Niveau. An der Barrierenoberkante fließt nur ein geringer Elektronenstrom (der Peak ist etwa 30 Mal kleiner als der am Fermi- Niveau, deshalb kaum zu sehen). Der Doppelpeak bei E_F^{Al} zeigt, dass Elektronen knapp oberhalb von E_F^{Al} vom Silber ins Aluminium tunneln und Löcher knapp unterhalb von E_F^{Al} . Die Tunnelstromdichte ist insgesamt klein, da am Fermi- Niveau die volle Barriere durchdrungen werden muss und die Temperatur mit 1000 K noch relativ gering ist, so dass die Besetzungswahrscheinlichkeit für Elektronen im Silber an der Barrierenoberkante klein ist. Wird nun die Tunnelspannung erhöht, so verschwindet der Peak an der Barrierenoberkante praktisch komplett. Das ist ein Effekt der Asymmetrie der Barriere. Für eine Anregungsenergie eines Elektrons im Silber von z. B. $3,3\text{ eV}$ ($=\varphi^{Ag}$) ist nun die Oxidbarriere dicker und die Tunnelwahrscheinlichkeit nimmt dementsprechend ab. Am Fermi- Niveau nimmt der Löcherstrom zu, der Elektronenstrom verschwindet.

Die Peaks nach rechts werden positiv, die nach links negativ gezählt. Bei 1000 K ist somit zwar ein Vorzeichenwechsel im gemessenen Tunnelstrom zu erklären, allerdings stimmen die Größenordnungen nicht. Bei $U_t=0\text{ V}$ summieren sich die positiven Peaks zu etwa $0,05\text{ A m}^{-2}$, bei $U_t=1,5\text{ V}$ ist der negative Peak schon größer als 1 A m^{-2} . Damit kann das gemessene Tunnelspektrum nicht erklärt werden. In Abbildung 7-12 ist zu sehen, dass sowohl der positive als auch der negative Teil der Ordinate die gleiche Größenordnung haben.

Das ändert sich, wenn die Elektronentemperatur auf 3000 K erhöht wird. Zunächst wird deutlich, dass der Tunnelstrom am Fermi- Niveau gegenüber den Strömen an den Barrierenkanten zu vernachlässigen ist. Bei 0 V Tunnelspannung überwiegt der Strom von Elektronen über die Barriere den Löcherstrom unter der Barriere. Mit zunehmender Tunnelspannung nimmt der Elektronenstrom kontinuierlich ab (Asymmetrie der Barriere), der Löcherstrom kontinuierlich zu, da mit dem Absenken des Fermi- Niveaus vom Silber immer mehr Zustände im Silber frei werden. Zu beachten ist der signifikante Größenunterschied zwischen den Tunnelstromdichten für 1000 K und 3000 K , der eine Folge von hoher Besetzungswahrscheinlichkeit für hohe T im Silber an der Barrierenkante einerseits und einer Tunnelwahrscheinlichkeit von Eins oberhalb der Kante andererseits ist. Beide Ströme bewegen sich bei 3000 K innerhalb derselben Größenordnung, so dass damit nun das gemessene Tunnelspektrum qualitativ verstanden werden kann.

Mit dem folgenden Satz von Parametern wird nun das gemessene Tunnelspektrum aus Abbildung 7-12 simuliert:

Tabelle 7-4: Parameter der Barriere in den Simulationen.

φ^{Al}	2,4 eV
φ^{Ag}	3,3 eV
E_{gap}	6,7 eV
d_{ox}	2,5 nm

Die Tunnelausbeute wird gemäß Formel (1.61) berechnet:

$$\gamma_t = j_t(U_t, T_0, T_e) \cdot \frac{A_{casc} \cdot t_{casc}}{e_0} \quad (7.8)$$

Für die Stoßkaskade wird eine Fläche von $5 \times 5 \text{ nm}^2$ angenommen, die Dauer der Stoßkaskade wird auf 1 ps gesetzt.

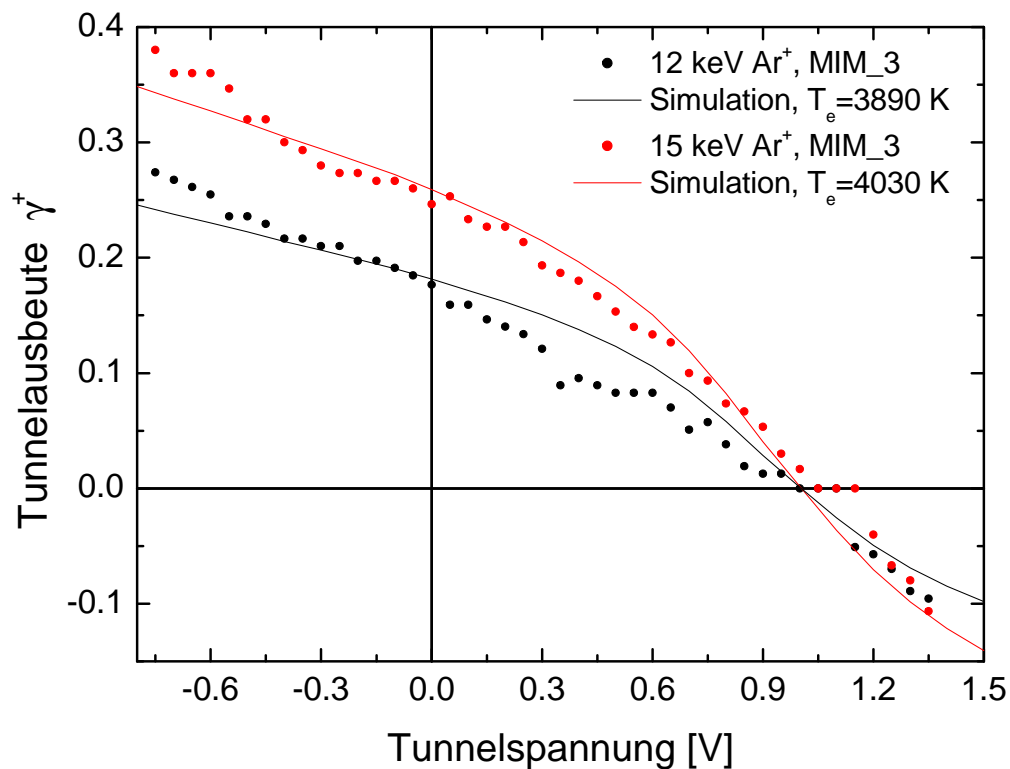


Abbildung 7-14: Spektroskopie heißer Elektronen und Löcher. Der Signalverlauf zeigt die Summe aus zunehmendem Löcherstrom und abnehmendem Elektronenstrom.

Der Vergleich zwischen Experiment und Simulation zeigt in beiden Fällen eine relativ gute Übereinstimmung, d. h. im Rahmen dieses Modells können der qualitative Verlauf und der Nulldurchgang erklärt werden. Die höhere Tunnelausbeute für 15 keV -Beschuss als für 12 keV -Beschuss wird mit dem Modell durch eine höhere Elektronentemperatur im Silber erklärt (4030 K für 15 keV bzw. 3890 K für 12 keV). Die höhere Elektronentemperatur ergibt sich aufgrund der größeren elektronischen Anregung, wenn das Projektil eine höhere kinetische Energie besitzt.

Bei diesen Temperaturen fließt der Strom durch die dünne Oxidschicht ausschließlich oberhalb bzw. unterhalb der Barriere, wie aus Abbildung 7-13 hervorgeht. Für die hohen Werte der Elektronentemperatur sind zwei Feststellungen maßgeblich: erstens ist der Absolutwert der Tunnelausbeute extrem sensitiv auf die Temperatur, da sie exponentiell in die Fermiverteilung eingeht. Bei einer Elektronentemperatur von 1000 K ist die Tunnelausbeute bei 0 V Tunnelspannung nur etwa $1 \cdot 10^{-12}$. Zweitens ist der simulierte Verlauf der Tunnelausbeute mit der Tunnelspannung bei niedrigeren Temperaturen deutlich exponentiell, entgegen den experimentellen Ergebnissen. Das ändert sich auch

nicht wenn die Barrieren weiter erniedrigt werden bei gleichzeitiger Verringerung der Bandlücke.

Eine Anmerkung zum Gleichstromanteil: in den Experimenten wird bei angelegter Tunnelspannung ein Gleichstromanteil gemessen, der bei hohen Tunnelspannungen vergleichbar oder größer als der beschussinduzierte Tunnelstrom sein kann. In den Simulationen ist der Gleichstromanteil bei allen Tunnelspannungen zu vernachlässigen, sobald die Elektronentemperatur in der Größenordnung von 1000 K ist. Das liegt daran, dass der Gleichstrom im Experiment durch die gesamte aktive Fläche des MIM- Kontaktes fließt, während in die Simulation nur die mikroskopische Ausdehnung der Stoßkaskade eingeht.

Fazit:

Bei der Beschreibung der Ionenbeschussinduzierten elektronischen Anregung in der Deckelektrode des MIM- Kontakts muss aufgrund der endlichen Bandlücke der Oxidbarriere sowohl ein Elektronen- als auch Löcherstrom betrachtet werden. Der mit den MIM- Kontakten detektierte Ionenbeschussinduzierte Tunnelstrom fließt nach dem hier entwickelten Tunnelmodell zum größten Teil an der Ober- bzw. Unterkante der Barriere. Ein 10 keV -Ion, welches in eine Festkörperoberfläche einschlägt, führt typischerweise zu einer (lokal) erhöhten Elektronentemperatur im Festkörper von einigen tausend Kelvin. Eine höhere Beschussenergie führt zu einer stärkeren elektronischen Anregung, die sich in einer höheren Elektronentemperatur im Festkörper manifestiert.

7.5.2 Variationen der Simulationsparameter

In die Simulationen gehen die folgenden Parameter ein: Barrierenhöhe auf der Aluminium- Seite ϕ^{Al} , Barrierenhöhe auf der Silber- Seite ϕ^{Ag} , Energieschlücke E_{gap} , Oxidschichtdicke d_{ox} und die Elektronentemperatur im Silber T_e . Um den Einfluss von Änderungen dieser Parameter auf die simulierten Tunnelspektren zu untersuchen, sind in Abbildung 7-15 Rechnungen gezeigt, wobei in jedem Teilbild jeweils ein Parameter geändert wird, während die anderen auf die Referenzwerte eingestellt sind. Diese Referenzwerte sind die aus Tabelle 7.4. Die Referenztemperatur sei 4000 K . Die Barrierenhöhe auf der Aluminium- Seite wird nicht geändert. Es wird angenommen, dass sie aufgrund der immer gleichen Präparationsmethode (egal ob in- oder ex- situ) immer den Wert von $2,4\text{ eV}$ annimmt. Die Daten sind (willkürlich) auf den Wert der Referenzkurve bei -1 V Tunnelspannung normiert.

Schwarz: Referenzkurve

$\phi^{\text{Al}} = 2,4 \text{ eV}$, $\phi^{\text{Ag}} = 3,3 \text{ eV}$, $E_{\text{gap}} = 6,7 \text{ eV}$, $d_{\text{ox}} = 2,5 \text{ nm}$, $T_e = 4000 \text{ K}$

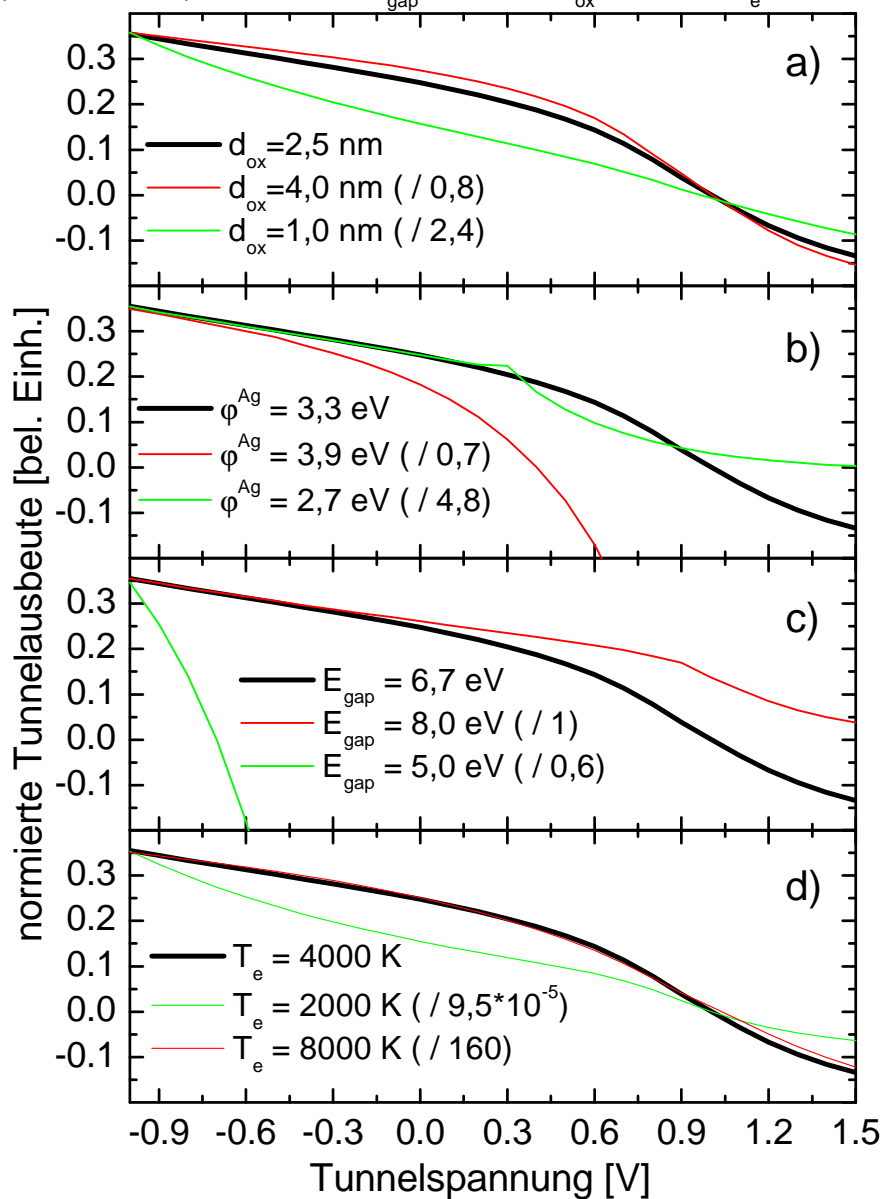


Abbildung 7-15: Simulierte Tunnelspektren für veränderliche Parameter: a) Variation der Oxidschichtdicke; b) Variation der Barrierenhöhe auf der Silberseite; c) Variation der Energielücke; d) Variation der Elektronentemperatur im Silber.

In Teil a) ist die Dicke der Oxidschicht variiert worden. Bei größerer Oxidschichtdicke (rote Kurve) ist der Verlauf sehr ähnlich, denn bei der Elektronentemperatur von 4000 K tunneln die meisten Elektronen an den Barrierenkanten (vgl. Abbildung 7-13), so dass der Einfluss der Oxidschichtdicke klein ist. Der Absolutwert der roten Kurve ist dementsprechend fast unverändert (lediglich um einen Faktor 1,25 kleiner). Bei dünnerer Oxidschichtdicke (grüne Kurve) ist

der Unterschied zur Referenzkurve schon ausgeprägter. Bei einer Oxidschichtdicke von nur 1 nm tragen auch Elektronen am Fermi- Niveau zum Tunnelstrom bei, so dass der qualitative Verlauf der Kurve anders als bei der Referenzkurve ist.

In Teil b) ist die Barrierenhöhe auf der Silber- Seite variiert worden. Bei einer Höhe von $3,9\text{ eV}$ (rote Kurve) ist es für die Elektronen im Vergleich zur Referenzkurve ($\phi^{Ag} = 3,3\text{ eV}$) schwerer, über die Barriere zu tunneln, so dass schon bei Tunnelspannungen $>0,4\text{ V}$ der Netto- Tunnelstrom negativ wird: der Löcherstrom überwiegt dann den Elektronenstrom. Wird die Barriere auf der Silber- Seite dagegen abgesenkt (grüne Kurve), so gibt es bis zu einer Tunnelspannung von $1,5\text{ V}$ keinen Nulldurchgang. Der Beitrag der Elektronen zum Netto- Tunnelstrom ist aufgrund der geringen Barrierenhöhe auf der Silberseite immer größer als der Löcherstrom. Der Beitrag der Elektronen zur Tunnelausbeute nimmt dementsprechend auch etwas zu (Faktor 4,8).

In Teil c) ist die Energielücke variiert worden. Bei einer größeren Energielücke (rote Kurve) wird der Löcherstrom unterdrückt, es kommt zu keinem Vorzeichenwechsel in der Tunnelausbeute. Bei kleinerer Energielücke (grüne Kurve) wird praktisch das gesamte Tunnelspektrum vom Löcherstrom dominiert. Die Tunnelausbeute ist schon für Tunnelspannungen $>-0,6\text{ V}$ negativ.

In Teil d) schließlich ist die Elektronentemperatur im Silber variiert worden. Eine Erniedrigung der Temperatur (grüne Kurve) ändert sowohl den qualitativen Verlauf als auch den Absolutwert. Der qualitative Verlauf ändert sich aufgrund von Beiträgen zum Tunnelstrom am Fermi- Niveau bei dieser relativ niedrigen Temperatur. Der Absolutwert ändert sich aufgrund der geringeren Besetzungswahrscheinlichkeiten an den Barrierenkanten bei niedrigerer Temperatur. Bei Erhöhung der Elektronentemperatur (rote Kurve) ändert sich nur der Absolutwert der Tunnelausbeute (knapp ein Faktor 200). Die Besetzungswahrscheinlichkeit an den Barrierenkanten ist nun höher und es tunneln dementsprechend mehr Elektronen an den Kanten. Der qualitative Verlauf ändert sich nicht, denn Beiträge zum Tunnelstrom vom Fermi- Niveau sind bei diesen hohen Temperaturen im Vergleich zum Strom an den Barrierenkanten zu vernachlässigen. Insbesondere ist der Nulldurchgang unabhängig von der Temperatur.

8 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Ionenbeschussinduzierten elektronischen Anregung von metallischen Festkörpern. Dazu werden erstmalig Metall- Isolator- Metall Schichtsysteme zur Detektion dieser elektronischen Anregung verwendet. In die Deckelektrode wird durch Ionenbeschuss kinetische Energie eingebracht. Dort wird die Energie durch den elektronischen Energieverlust S_e der im Festkörper bewegten Teilchen zum Teil in eine Anregung des Elektronensystems des Festkörpers umgewandelt. Die elektronische Reibung des Projektils mit den Elektronen des Festkörpers und „electron promotion“ Prozesse sind die Hauptursache für diese Energieumwandlung. Die so entstandenen heißen Elektronen (und die dazugehörigen Löcher) im Festkörper können durch den dünnen Isolator tunneln und werden als Tunnelstrom in der darunter liegenden Elektrode detektiert.

Es wird gezeigt, dass die MIM- Tunnelkontakte geeignete Detektoren für die Ionenbeschussinduzierte elektronische Anregung sind. Die Verwendung von MIM- Schichtsystemen zur Detektion der elektronischen Anregung hat zwei wesentliche Vorteile:

Zum einen müssen die angeregten Elektronen nicht mehr die Vakuumbarriere des Festkörpers, also die Austrittsarbeit, überwinden, um als Emissionsstrom detektiert zu werden. Die Austrittsarbeit bei Metallen liegt typischerweise zwischen 4 und 5 eV. Die hier verwendeten Aluminium/ Aluminiumoxid/ Silber- Schichtsysteme haben Barrierenhöhen von 2,4 eV auf der Aluminium- bzw. 3,3 eV auf der Silberseite. Es können aber auch andere Materialien gewählt werden. So betragen die Barrierenhöhen bei Tantal/Tantaloxid/Gold- Schichtsystemen 0,8-1 eV auf der Tantalseite und 1,8 eV auf der Goldseite [97], also deutlich niedriger als eine typische Austrittsarbeit bei Metallen.

Der zweite Vorteil ist die Möglichkeit, an eines der beiden durch das Oxid getrennten Metallelektroden eine Bias- Spannung (Tunnelspannung) anzulegen und so die Fermi- Niveaus der beiden Metalle gezielt gegeneinander zu verschieben. Damit eröffnet sich eine Möglichkeit, die angeregten Elektronen spektroskopisch zu untersuchen. Dabei hat sich herausgestellt, dass der MIM- Tunnelkontakt auch sensitiv auf die Löcher reagiert, die in der Deckelektrode am Platz der heißen Elektronen entstehen. Denn im Tunnelstrom ist als Funktion der Tunnelspannung ein Vorzeichenwechsel zu messen. Das ist durch die

Tatsache zu erklären, dass die Energielücke im Oxid endlich ist und daher nicht nur Tunneln über das Leitungsband, sondern auch Tunneln über das Valenzband des Oxids betrachtet werden muss. Gemessen wird ein Nettostrom aus Elektronen, die über die Barriere tunneln und Löchern, die unter der Barriere tunneln. Der gemessene Tunnelstrom wird Null, wenn beide Ströme gleich groß sind, da sie entgegengesetzte Vorzeichen haben.

Mit den Ergebnissen konnte eindeutig gezeigt werden, dass

- die elektronische Anregung durch kinetische Prozesse erzeugt wird;
- diese Anregung von der kinetischen Energie der auftreffenden Teilchen abhängt;
- die Anregung vom Ladungszustand der Projektile abhängt.

Die gemessene Tunnelausbeute wird mit zunehmender Primärenergie der Projektile größer, was durch eine stärkere elektronische Anregung des Festkörpers erklärt wird. Im Falle neutraler Projektile ist die elektronische Anregung geringer als für geladene.

Der Absolutwert der Tunnelausbeute ist sowohl von der Schichtdicke der Silber- Deckelektrode als auch von deren Präparationsart abhängig. Messungen an verschiedenen MIM- Kontakten sind deshalb nur bedingt vergleichbar. Die große Stärke der MIM- Tunnelkontakte wird aber an vergleichenden Messungen deutlich, bei denen der Absolutwert keine große Rolle spielt, sondern nur relative Änderungen von Interesse sind. Mittelfristig sollen Unterschiede in der elektronischen Anregung bei Beschuss mit mono- und polyatomaren Projektilen (Clusterbeschuss) studiert werden. Solch vergleichende Messungen können und müssen dann an einem einzigen MIM- Kontakt durchgeführt werden. Da die dazu verwendeten Clusterquellen schnell zwischen den einzelnen Projektilen umgeschaltet werden können, ist das ohne weiteres möglich. Bei Clusterbeschuss von Festkörperoberflächen sind bereits nichtlineare Effekte in der Zerstäubungsausbeute beobachtet worden, dass heißt die Ausbeute für einen Cluster mit m Atomen ist sehr viel größer als m - Mal die Ausbeute des Monomers, der mit gleicher Geschwindigkeit auf die Oberfläche auftrifft [30,98-104]. Ursache dafür ist der zeitliche und räumliche Überlapp der durch die verschiedenen Konstituenten ausgelösten Stoßkaskaden bei Clusterbeschuss. Bei atomarem Beschuss ist dies selbst bei höchsten Primärionenstromdichten nicht zu erreichen, jedes Ereignis läuft isoliert vom nächsten ab. Es soll untersucht werden, ob es solche Nichtlinearitäten unter Clusterbeschuss auch in Bezug auf die elektronische Anregung gibt. Die Tunnelausbeute ist dann die Observable, welche die elektronische Anregung charakterisiert.

9 Anhang: Maple Code

```

> restart;
with(student);
with(plots);
[D, Diff, Doubleint, Int, Limit, Lineint, Product, Sum, Tripleint, changevar,
 completesquare, distance, equate, integrand, intercept, intparts, leftbox, leftsum,
 makeproc, middlebox, middlesum, midpoint, powsubs, rightbox, rightsum,
 showtangent, simpson, slope, summand, trapezoid]
Warning, the name changecoords has been redefined
[Interactive, animate, animate3d, animatecurve, arrow, changecoords,
 complexplot, complexplot3d, conformal, conformal3d, contourplot,
 contourplot3d, coordplot, coordplot3d, cylinderplot, densityplot, display,
 display3d, fieldplot, fieldplot3d, gradplot, gradplot3d, graphplot3d, implicitplot,
 implicitplot3d, inequal, interactive, interactiveparams, listcontplot,
 listcontplot3d, listdensityplot, listplot, listplot3d, loglogplot, logplot, matrixplot,
 multiple, odeplot, pareto, plotcompare, pointplot, pointplot3d, polarplot,
 polygonplot, polygonplot3d, polyhedra_supported, polyhedraplot, replot,
 rootlocus, semilogplot, setoptions, setoptions3d, spacecurve, sparsematrixplot,
 sphereplot, surfdata, textplot, textplot3d, tubeplot]
Definition der Konstanten (SI- Einheiten):
> m:=9.109e-31; # Elektronenmasse
el:=1.602e-19; # Elementarladung
kB:=1.38e-23; # Boltzman- Konstante
h:=1.05e-34; # Planck'sches Wirkungsquantum/2Pi
n_Ag:=5.85e28; # Elektronendichte im Silber
n_Al:=1.806e29; # Elektronendichte im Aluminium
phi_Al:=2.4; # Barrierenhöhe auf der Aluminium Seite
phi_Ag:=3.3; # Barrierenhöhe auf der Silberseite
Egap:=6.7; # Energielücke
d:=2.5E-9; # Oxidschichtdicke
E_F_Ag:=5.5; # Fermienergie Silber
E_F_Al:=11.6; # Fermienergie Aluminium
E0:=E_F_Al-E_F_Ag; # Energienullpunkt der Integrationen
t_casc:=1E-12; # typische Dauer einer Stoßkaskade
A_casc:=2.5E-17; # typische Fläche einer Stoßkaskade

```

$$m := 9.109 \cdot 10^{-31}$$

$$el := 1.602 \cdot 10^{-19}$$

$$kB := 1.38 \cdot 10^{-23}$$

```

h:= 1.05 10-34
n_Ag:= 5.85 1028
n_Al:= 1.806 1029
phi_Al:= 2.4
phi_Ag:= 3.3
Egap:= 6.7
d:= 2.5 10-9
E_F_Ag:= 5.5
E_F_Al:= 11.6
E0:= 6.1
t_casc:= 1. 10-12
A_casc:= 2.5 10-17

```

(2)

Parametrisierung des Potentials und Tunnelwahrscheinlichkeit:

```

> V:=(U,z)->el*(E_F_Al+phi_Al+((phi_Ag-phi_Al-U)/d*z));
barrier:=(Ez,Ep,U,z)->(el*(Ez+Ep)-V(U,z))*(el*(Ez+Ep)-V(U,z)+el*
Egap)/(el*Egap)-el*Ep;
p:=proc(Ez,Ep,U)
option remember;
evalf(trapezoid(sqrt(barrier(Ez,Ep,U,z)),z=0..d,50));
sqrt(2*m/h^2)*%;
exp(-2*Im(%));
end;

```

$$V := (U, z) \rightarrow el \left(E_{F_Al} + \phi_{Al} + \frac{(\phi_{Ag} - \phi_{Al} - U)z}{d} \right)$$

$$barrier := (Ez, Ep, U, z) \rightarrow \frac{(el(Ez + Ep) - V(U, z))(el(Ez + Ep) - V(U, z) + elEgap)}{elEgap} - elEp$$

```

p:=proc(Ez,Ep,U)
option remember;
evalf(trapezoid(sqrt(barrier(Ez,Ep,U,z)),z=0..d,50));
sqrt((2*m)/h^2)*%;
exp(-2*Im(`%`))
end proc

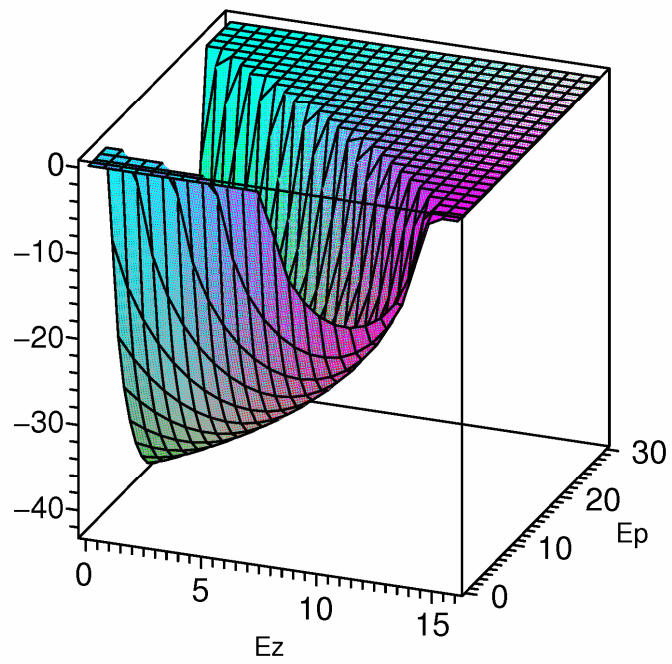
```

(3)

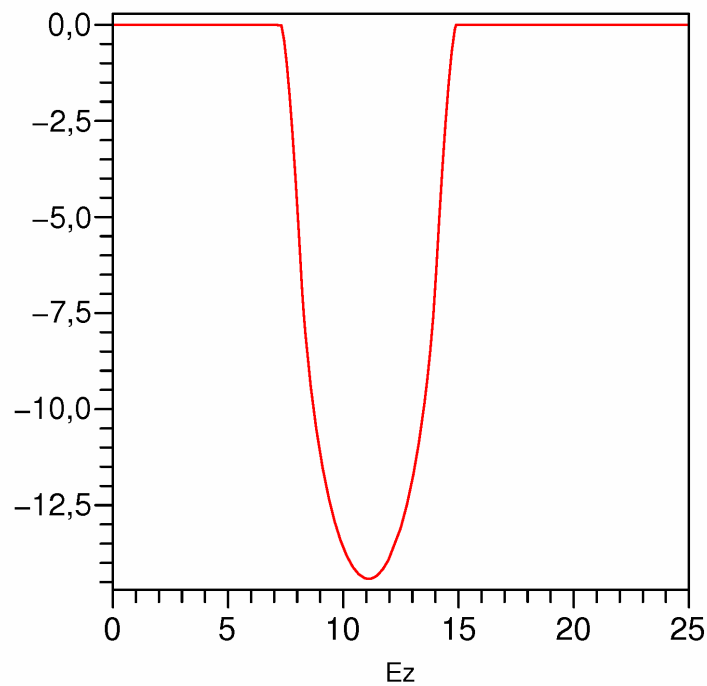
```

> plot3d(log10(p(Ez,Ep,0)),Ez=0..16,Ep=0..30,axes=boxed);

```



```
> plot(log10(p(Ez,0,0)),Ez=0..25,axes=boxed);
```



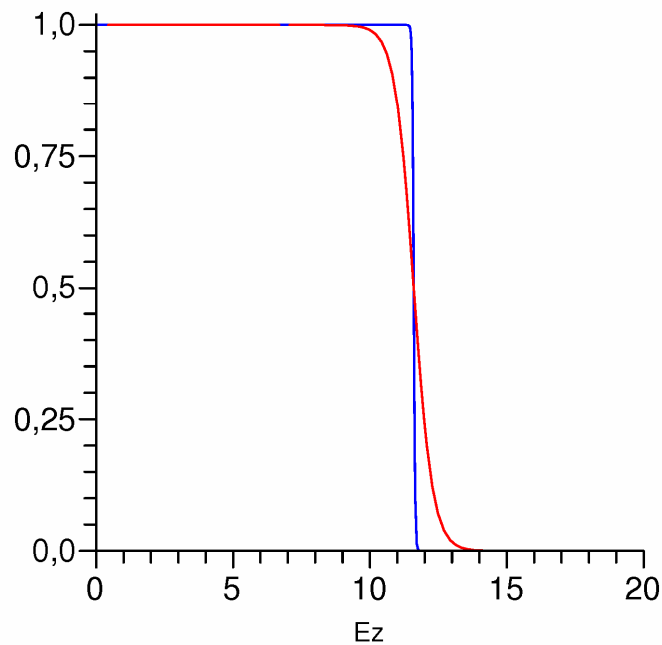
Fermifunktionen der beteiligten Metalle:

```
> f_Ag:=(Ep, Ez, U, Te)->1/(exp(e1*(Ep+Ez-E_F_A1+U)/(kB*Te))+1);
f_A1:=(Ep, Ez, T0)->1/(exp(e1*(Ep+Ez-E_F_A1)/(kB*T0))+1);
```

$$f_{Ag} := (Ep, Ez, U, Te) \rightarrow \frac{1}{e^{\left(\frac{e1(Ep + Ez - E_{F_A1} + U)}{kB Te}\right)} + 1}$$

$$f_{A1} := (Ep, Ez, T0) \rightarrow \frac{1}{e^{\left(\frac{e1(Ep + Ez - E_{F_A1})}{kB T0}\right)} + 1} \quad (4)$$

```
> plot([f_A1(0,Ez,300), f_Ag(0,Ez,0,4000)], Ez=0..20, color=[blue, red])
;
```



Berechnung der Stromdichten (der zusätzliche Faktor $e1^2$ kommt durch die Zerlegung der Integrale in Summen zustande. Dadurch wird jeder j -Wert mit $\Delta(E)$ multipliziert und aufsummiert. Die $\Delta(E)$'s müssen die Einheit Joule haben, deshalb zweimal die Multiplikation mit $e1$ für beide Integrale):

```
> C:=e1^2*(e1*m)/(2*3.14^2*h^3);
  integrand:=(Ep,Ez,U,T0,Te)->(f_Ag(Ep,Ez,U,Te)-f_Al(Ep,Ez,T0))*p
  (Ez,Ep,U);
```

$$C := 1.640593734 \cdot 10^{14}$$

```
integrand:= (Ep, Ez, U, T0,
  Te)-> (f_Ag(Ep, Ez, U, Te) - f_Al(Ep, Ez, T0)) p(Ez, Ep, U) (5)
```

```
> j:=(U,T0,Te)->C*evalf(trapezoid(evalf(trapezoid(integrand(Ep,Ez,U,
  T0,Te),Ez=max(0,E0-Ep-U)..30-U,300)),Ep=0..20,100));
  j_1d:=(U,T0,Te)->C*evalf(trapezoid(integrand(0,Ez,U,T0,Te),Ez=E0-
  U..30-U,300));
```

```
j:= (U, T0, Te)->C evalf(trapezoid(evalf(trapezoid(integrand(Ep, Ez, U, T0,
  Te), Ez = max(0, E0 - Ep - U)..30 - U, 300)), Ep = 0..20, 100))
```

(6)

```
j_1d:= (U, T0, Te)→C evalf(trapezoid(integrand(0, Ez, U, T0,
Te), Ez = E0 - U..30 - U, 300))
```

(6)

```
> zeit:=time();
j_1d(0,300,4000);
time()-zeit;
```

$$\begin{array}{r} \text{zeit}:= 25.270 \\ 5.546714853 \cdot 10^9 \\ 2.836 \end{array}$$
(7)

```
> zeit:=time();
j(0,300,4000);
time()-zeit;
```

$$\begin{array}{r} \text{zeit}:= 28.118 \\ 2.143104953 \cdot 10^9 \\ 10746.129 \end{array}$$
(8)

```
> #plot(C*integrand(0,Ez,0,300,3000),Ez=0..20);
Einschub. Richardson:
> J:=(W,Temp)→C/e1^2*(kB*Temp)^2*exp(-(W*e1)/(kB*Temp));
```

$$J := (W, Temp) \rightarrow \frac{C \, k_B^2 \, Temp^2 \, e^{\left(-\frac{W e_1}{k_B Temp}\right)}}{e^2}$$
(9)

```
> J(4.6,4000);
```

$$3.102578988 \cdot 10^7$$
(10)

```
> Gamma:=(U,T0,Te)→j(U,T0,Te)/e1*t_casc*A_casc;
Γ := (U, T0, Te)→  $\frac{j(U, T0, Te) \, t_{casc} \, A_{casc}}{e_1}$ 
```

(11)

Berechnung von Gamma mit Duty Cycle (Einheit [1]):

```
> Gamma(0,300,4000);
Gamma(1,300,4000);
```

$$\begin{array}{r} 0.2473120587 \\ 0.001248986972 \end{array}$$
(12)

Rechnungen:

Ez- Spektrum:

```
> for i from 0 to 120 do
Ez[i]:=6.1+i*(0.1);
lprint("Ez:",Ez[i]);
Spektrum[i]:=C*integrand(0,Ez[i],1.5,300,1000);
lprint("Spektrum:",Spektrum[i]);
str:=sprintf("Thes_1k5V_1000K.txt");
fprintf(str,"%g %g \n",Ez[i],Spektrum[i]);
end do:
fclose(str);
```

Kennlinie:

```
> for i from -8 to 8 do
  Ut[i]:=i*(0.1);
  lprint("Ut:",Ut[i]);
  It[i]:=-j_1d(Ut[i],300,300);
  lprint("j_1d:",It[i]);
  str:=sprintf("Kenn_1d_27.txt");
  fprintf(str,"%g %g \n",Ut[i],It[i]);
end do:
fclose(str);
```

U- Spektroskopie:

```
> for j from 0 to 0 do
  for i from - 10 to 15 do
    Te[j]:=4000+(j*1000);
    Ut[i]:=i*(0.1);
    lprint("U:",Ut[i]);
    lprint("T:",Te[j]);
    It[i]:=Gamma(Ut[i],300,Te[j]);
    lprint("Gamma:",It[i]);
    str:=sprintf("Var11_%d.txt",Te[j]);
    fprintf(str,"%g %g \n",Ut[i],It[i]);
  end do:
  fclose(str);
end do:
>
```

10 Literaturverzeichnis

- [1] “*Sputtering by Particle Bombardment I*”, R. Behrisch (Editor), (Springer, 1981)
- [2] “*Sputtering by Particle Bombardment III*”, R. Behrisch und K. Wittmaack, (Editoren), (Springer, 1991)
- [3] M. Nastasi, J. W. Mayer, und J. K. Hirvonen in “*Ion- solid interactions: fundamentals and applications*”, D. R. Clarke, S. Suresh und I. M. Ward, (Editoren), (Press Syndicate of the university of Cambridge, 1996)
- [4] K.B. Winterbon, P. Sigmund und J.B. Sanders:
“*Spatial distribution of energy deposited by atomic particles in elastic collisions*”
K. Dansk. Vid. Selsk. **37**, 5 (1970)
- [5] N. Bohr: Phil. Mag. **25**, 10 (1913)
- [6] N. Bohr: Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. **18** (1948)
- [7] H. Bethe:
“*Zur Theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie*”
Ann. Phys. **5**, 325 (1930)
- [8] J. Lindhard, V. Nielsen und M. Scharff:
“*Approximation method in classical scattering by screened coulomb fields (notes on atomic collisions, I)*”
K. Dansk. Vid. Selsk. **36**, 32 (1968)
- [9] H. D. Hagstrum:
“*Theory of Auger Ejection of Electrons from Metals by Ions*”
Phys. Rev. **96**, 336 (1954)

-
- [10] H. D. Hagstrum:
"Auger Ejection of Electrons from Tungsten by Nobel Gas Ions"
Phys. Rev. **96**, 325 (1954)
- [11] G. Lakits, F. Aumayr, M. Heim und H. Winter :
"Threshold of ion-induced kinetic electron emission from a clean metal surface"
Phys. Rev. A **42**, 5780 (1990)
- [12] R.A. Baragiola:
"Principles and mechanisms of ion induced electron emission"
Nucl. Instrum. Methods B **78**, 223 (1993)
- [13] R.A. Baragiola, E.V. Alonso und Oliva Florio A.:
"Electron emission from clean metal surfaces induced by low-energy light ions"
Phys. Rev. B **19** , 121 (1979)
- [14] R.A. Baragiola, E.V. Alonso, J. Ferron und A. Oliva-Florio:
"Ion-induced electron emission from clean metals"
Surf. Sci. **90**, 240 (1979)
- [15] G. Lakits, A. Arnau und H. Winter:
"Slow-particle-induced kinetic electron emission from a clean metal surface: a comparison for neutral and ionized projectiles"
Phys. Rev. B **42**, 15 (1990)
- [16] W.O. Hofer:
"Ion-induced electron emission from solids"
Scanning Microscopy Supplement **4**, 265 (1990)
- [17] L.M. Kishinevskii und E.S. Parilis:
"The theory of ion-electron emission"
Fiz. Tverd. Tela **3**, 885 (1960)
- [18] F. Hund:
"Zur Deutung der Molekülspektren. III."
Z. Phys. **40**, 742 (1927)

-
- [19] R.S. Mulliken:
"The Assignment of Quantum Numbers for Electrons in Molecules. I"
Phys. Rev. **32**, 186 (1928)
- [20] U. Fano und W. Lichten:
"Interpretation of Ar⁺-Ar Collisions at 50 KeV"
Phys. Rev. Lett. **14**, 627 (1965)
- [21] M. Barat und W. Lichten:
"Extension of the electron-promotion model to asymmetric atomic collisions"
Phys. Rev. A **6**, 211 (1972)
- [22] M.H. Shapiro, T.A. Tombrello und T.J. Fine:
"A molecular dynamics simulation of collisional excitation mechanisms in Al"
Nucl. Instrum. Methods B **74**, 385 (1993)
- [23] M.H. Shapiro und T.A. Tombrello:
"An instantaneous inelastic energy loss algorithm for use in molecular dynamics simulations"
Nucl. Instrum. Methods B **102**, 277 (1995)
- [24] Z. Sroubek und J. Fine:
"Electronic excitations produced by deep-level promotion during atomic collisions in solids"
Phys. Rev. B **51**, 5635 (1995)
- [25] J. Fine, J. Lorincik, T.D. Andreadis, K. Franzreb und Z. Sroubek:
"High-energy electron emission from ion-bombarded surfaces of Ga, Ge, In and Sn"
Nucl. Instrum. Methods B **122**, 199 (1997)
- [26] I. Wojciechowski und B.J. Garrison:
"Theoretical study of mechanisms responsible for emission of highly excited metal atoms"
Surf. Sci. **527**, 209 (2003)

-
- [27] M. Commisso, M. Minniti, A. Sindona, A. Bonanno, A. Oliva, R.A. Baragiola und P. Riccardi:
"Kinetic Electron Excitation in the Interaction of slow Kr(sup+) ions with Al surfaces"
Phys. Rev. B **72**, 165419 (2005)
- [28] J. Schou:
"Transport theory for kinetic emission of secondary electrons from solids"
Phys. Rev. B **22** , 2141 (1980)
- [29] A. Duvenbeck, M. Lindenblatt und A. Wucher:
"Self sputtering yields of silver under bombardment with polyatomic projectiles"
Nucl. Instrum. Methods B **228**, 170 (2005)
- [30] R. Heinrich und A. Wucher:
"Cluster Formation under Bombardment with Polyatomic Projectiles"
Nucl. Instrum. Methods B **164-165**, 720 (2000)
- [31] M. Lindenblatt, E. Pehlke, A. Duvenbeck, B. Rethfeld und A. Wucher:
"Kinetic excitation of solids: The concept of electronic friction"
Nucl. Instrum. Methods B **online** (2006)
- [32] J.J. Quinn:
"Range of Excited Electrons in Metals"
Phys. Rev. **126**, 1453 (1962)
- [33] M. Aeschlimann, M. Bauer und S. Pawlik:
"Competing nonradiative channels for hot electron induced surface photochemistry"
Chem. Phys. **205**, 127 (1996)
- [34] M. Kaveh und N. Wiser:
"Electron-electron scattering in conducting materials"
Adv. Phys. **33**, 257 (1984)
- [35] X.Y. Wang, D.M. Riffe, Y.S. Lee und M.C. Downer:
"Time-Resolved Electron-Temperature Measurement in a Highly excited gold target using femtosecond thermionic emission"
Phys. Rev. B **50** , 8016 (1994)

-
- [36] T. Fließbach: "*Quantenmechanik*", (Spektrum Akademischer Verlag, 1995)
- [37] C. Kittel: "*Einführung in die Festkörperphysik*", (Oldenbourg, 1999)
- [38] D. Diesing, G. Kritzler, M. Stermann, D. Nolting und A. Otto:
"*Metal/insulator/metal junctions for electrochemical surface science*"
Journal of Solid State Electrochemistry **7**, 389 (2003)
- [39] W. Franz in "*Handbuch der Physik*", S. Flügge (Editor), (Springer- Verlag, 1956)
- [40] K.H. Gundlach:
"*Theory of metal-insulator-metal tunnelling for a simple two-band model*"
J. Appl. Phys. **44**, 5005 (1973)
- [41] T. Fließbach: "*Statistische Physik*", (Spektrum Akademischer Verlag, 1995)
- [42] J.G. Simmons:
"*Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between similar Electrodes separated by a thin insulating film*"
J. Appl. Phys. **34**, 1793 (1963)
- [43] J.G. Simmons:
"*Electric Tunnel Effect between dissimilar Electrodes separated by a thin insulating film*"
J. Appl. Phys. **34**, 2581 (1963)
- [44] C. B. Duke: "*Tunneling in Solids*", F. Seitz, D. Turnbull, und H. Ehrenreich (Editoren), (Academic Press, 1969)
- [45] J. Tersoff und D.R. Hamann:
"*Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope*"
Phys. Rev. Lett. **50**, 1998 (1983)
- [46] J. Tersoff und D.R. Hamann:
"*Theory of Scanning Tunneling Microscope*"
Phys. Rev. B **31**, 805 (1985)

-
- [47] S. Ghalab, C. Staudt, S.E. Maksimov, P. Mazarov, V.I. Tugushev, N.Kh. Dzhemilev und A. Wucher:
"Formation of sputtered Silver Clusters under Bombardment with SF_5^+ Ions"
Nucl. Instrum. Methods B **197**, 43 (2002)
- [48] H. Oechsner und W. Gerhard:
"Mass spectroscopy of sputtered neutrals and its application for surface analysis"
Surf. Sci. **44**, 480 (1974)
- [49] H. Oechsner, H. Schoof und E. Stumpe:
"Sputtering of Ta_2O_5 by Ar^+ ions at energies below 1 keV"
Surf. Sci. **76**, 343 (1978)
- [50] H. Gnaser und W.O. Hofer:
"The emission of neutral clusters in sputtering"
Appl. Phys. A **48**, 261 (1989)
- [51] C.H. Becker und K.T. Gillen:
"Surface Analysis by Nonresonant Multiphoton Ionization of Desorbed or Sputtered Species"
Anal. Chem. **56**, 1671 (1984)
- [52] A. Wucher, M. Wahl und H. Oechsner:
"The mass distribution of sputtered metal clusters. I. Experiment"
Nucl. Instrum. Methods B **83**, 73 (1993)
- [53] S.R. Coon, W.F. Calaway und M.J. Pellin:
"Neutral copper cluster sputtering yields: Ne^+ , Ar^+ and Xe^+ bombardment"
Nucl. Instrum. Methods B **90**, 518 (1994)
- [54] S.R. Coon, W.F. Calaway, M.J. Pellin und J.M. White:
"New findings on the sputtering of neutral metal clusters"
Surf. Sci. **298**, 161 (1993)
- [55] J.B. Pallix, K.T. Gillen und C.H. Becker:
"Surface and interface analysis by nonresonant multiphoton ionization of sputtered neutrals"
Nucl. Instrum. Methods B **33**, 912 (1988)

-
- [56] S.R. Coon, W.F. Calaway, J.W. Burnett, M.J. Pellin, D.M. Gruen, D.R. Spiegel und J.M. White:
"Yields and kinetic energy distributions of sputtered neutral copper clusters"
Surf. Sci. **259**, 275 (1991)
- [57] B. King, V, M.J. Pellin, J.F. Moore, I. Veryovkin, V, M.R. Savina und C.E. Tripa:
"Estimation of useful yield in surface analysis using single photon ionisation"
Thirteenth International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry and Related Topics (2001)
- [58] M. Wulff:
"Untersuchungen zur Quantifizierung der lasergestützten Sekundärneutralteilchen- Massenspektrometrie", Diplomarbeit Universität Kaiserslautern (1998)
- [59] S. Meyer:
"Untersuchung zur Bildung von MCs+ Molekülonen bei Ionenbeschuss cäsiumbedeckter Festkörperoberflächen", Diplomarbeit Universität Essen (2001)
- [60] W.C. Wiley und I.H. McLaren:
"Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution"
Rev. Sci. Instrum. **26**, 1150 (1955)
- [61] V. Karataev, I, B.A. Mamirin und D. Shmikk:
"A new principle of focusing of ion packets with time-of-flight mass spectrometers"
Zh. Tekh. Fiz. **41**, 1498 (1971)
- [62] B.A. Mamyrin, V. Karataev, I, D. Shmikk, V und V.A. Zagulin:
"The mass-reflectron, a new non-magnetic time-of-flight mass spectrometer with high resolution"
Sov. Phys. - JETP **37**, 82 (1973)
- [63] M. Wahl:
"Untersuchungen zur laserinduzierten Fluoreszenz und resonanten bzw. nichtresonanten Zwei- Photonen- Ionisation an gesputterten Atomen und Molekülen", Diplomarbeit Universität Kaiserslautern (1991)

-
- [64] W. Berthold und A. Wucher:
"Laterally resolved chemical analysis of solid surfaces by laser-SNMS"
Surf. Interface Anal. **23**, 393 (1995)
- [65] I.G. Hugher, J. Burgdorfer, L. Folkerts, C.C. Havener, S.H. Overbury, M.T. Robinson, D.M. Zehner, P.A. Zeijlmans-van-Emmichoven und F.W. Meyer:
"Separation of kinetic and potential electron emission arising from slow multicharged ion-surface interactions"
Phys. Rev. Lett. **71**, 291 (1993)
- [66] K. Nishimura, E. Ohya und J. Kawata:
"Contribution of kinetic and potential emission to keV singly charged ion-induced electron emission from a metal surface"
Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 2284 (1996)
- [67] C. Lemell, J. Stockl, J. Burgdorfer, G. Betz, H.P. Winter und F. Aumayr :
"Separation of kinetic and potential electron emission in HCI-surfaceinteractions"
9th International Conference on the Physics of Highly Charged Ions (1999)
- [68] J.K. Kim, H. Kheyrandish und J.S. Colligon:
"Influence of charge exchange on ion/neutral arrival rates in an ion- assisted deposition system"
J. Vac. Sci. Technol. A **12**, 2733 (1994)
- [69] C. Edelmann: "Vakuumphysik", (Spektrum Akademischer Verlag, 1998)
- [70] D. A Dahl, "SIMION 3D", Version 7.0 (Computerprogramm)
- [71] F. Aumayr und HP. Winter:
"Potential sputtering"
Phil. Trans. R. Soc. Lond. A **962**, 77 (2004)
- [72] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark: *"Stopping and range of ions in solids"*, J. F. Ziegler (Editor), (Pergamon Press 1985)
- [73] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, und U. Littmark, "The Stopping and Range of Ions in Matter" , SRIM2003 (Computerprogramm), (2003)

-
- [74] D. Rapp und W.E. Francis:
"Charge Exchange between Gaseous Ions and Atoms"
J. Chem. Phys. **37**, 2631 (1962)
- [75] H.B. Gilbody und J.B. Hasted:
"Anomalies in the Adiabatic Interpretation of Charge-Transfer Collisions"
Proc. R. Soc. Lond. A **238**, 334 (1957)
- [76] H.B. Gilbody, J.B. Hasted, J.V. Ireland, A.R. Lee, E.W. Thomas und A.S. Whiteman:
"Charge Transfer and Ionization by Positive Ions in the Energy Range 60 to 450 keV"
Proc. R. Soc. Lond. A **274**, 40 (1963)
- [77] N.V. Fedorenko und V.V. Afrosimov:
"Ionization of gases by He⁺, Ne⁺, and A⁺ ions with the production of multiple-charged ions in single interactions"
Zh. Tekh. Fiz. **26**, 1941 (1956)
- [78] P.R. Jones, F.P. Ziemba, H.A. Moses und E. Everhart:
"Total Cross Sections for Multiple Electron Stripping in Atomic Collisions at Energies to 100 keV"
Phys. Rev. **113**, 182 (1958)
- [79] R.F. Potter:
"Cross Sections for Charge Transfer Collisions of Low-Energy Ions in N₂ and O₂"
J. Chem. Phys. **22**, 974 (1954)
- [80] K. Franzreb, R.C. Sobers, Jr., J. Lorincik und P. Williams:
"Formation of doubly positively charged diatomic ions of Mo₂²⁺ produced by Ar⁺ sputtering of an Mo metal surface"
J. Chem. Phys. **120**, 7983 (2004)
- [81] J. Diggle, T. Downie und C. Goulding:
"Anodic oxide films on aluminum"
Chem. Rev. **69**, 365 (1969)
- [82] D. Diesing:
"Ionische Prozesse auf Tunnelkontakt- Oberflächen", Dissertation Universität Düsseldorf (1996)

-
- [83] D. Diesing, A.W. Hassel und M.M. Lohrengel:
"Aluminium oxide tunnel junctions: influence of preparation technique, sample geometry and oxide thickness"
Thin Solid Films **342**, 282 (1999)
- [84] *"Thin Metal Films and Gas Chemisorption"*, P. Wißmann (Editor), (Elsevier, 1987)
- [85] *"Pro Scan Image Processing and Data Analysis"*, Version 2.1.15 (Computerprogramm), TM Microscopes (1998)
- [86] R. Fernandez und K. Hu, *"WSxM"*, Version 2.0 (Computerprogramm)
- [87] J. Ferron, E. Alonso, V. R.A. Baragiola und F.A. Oliva:
"Electron emission from molybdenum under ion bombardment"
J. Phys. D **14**, 1707 (1981)
- [88] D.B. Medved, P. Mahadevan und J.K. Layton:
"Potential and kinetic electron ejection from Molybdenum by Argon Ions and Neutral Atoms"
Phys. Rev. **129**, 2086 (1963)
- [89] U.A. Arifov, R.R. Rakhimov und Kh. Dzhurakulov:
"Secondary Emission in the Bombardment of Molybdenum by neutral Atoms and Argon Ions"
Sov. Phys. -Doklady **7**, 209 (1961)
- [90] C. Lemell, J. Stöckl, J. Burgdorfer, G. Betz, H. Winter und F. Aumayr:
"Multicharged ion impact on clean Au(111): suppression of kinetic electron emission in glancing angle scattering"
Phys. Rev. Lett. **81**, 1965 (1998)
- [91] J. Stöckl, T. Suta, F. Ditroi, H. Winter und F. Aumayr:
"Separation of potential and kinetic electron emission for grazing impact of multiply charged Ar ions on a LiF(001) surface"
Phys. Rev. Lett. **93**, 263201 (2004)
- [92] E.S.Parilis:
"The Theory of Ion- Electron emission"
Sov. Phys. - Solid State **3**, 885 (1960)

-
- [93] E.J. Sternglass:
"Theory of Secondary Electron Emission by High-Speed Ions"
Phys. Rev. **108**, 1 (1957)
- [94] R. A. Baragiola: *"Low Energy Ion Surface Interactions"*, J. W. Rabalais (Editor), (Wiley, 1994)
- [95] S. Dushman:
"Electron Emission from Metals as a function of Temperature"
Phys. Rev. **21**, 623 (1923)
- [96] O.W. Richardson:
"Electron Emission from Metals as a function of Temperature"
Phys. Rev. **23**, 153 (1923)
- [97] Y. Jeliyazova, M. Kayser, B. Mildner, A.W. Hassel und D. Diesing:
"Temperature Stability of Thin Anodic Oxide Films in Metal/Insulator/Metal structures: A Comparison between Tantalum and Aluminium Oxide"
Thin Solid Films **500**, 330 (2006)
- [98] H.H. Andersen und H.L. Bay:
"Sputtering-yield studies on silicon and silver targets"
Radiat. Eff. **19**, 139 (1973)
- [99] H.H. Andersen und H.L. Bay:
"Nonlinear effects in heavy-ion sputtering"
J. Appl. Phys. **45**, 953 (1974)
- [100] H.H. Andersen und H.L. Bay:
"Heavy-ion sputtering yield of silicon"
J. Appl. Phys. **46**, 1919 (1975)
- [101] D.A. Thompson und S.S. Johar:
"Nonlinear sputtering effects in thin metal films"
Appl. Phys. Lett. **34**, 342 (1979)
- [102] D.A. Thompson und S.S. Johar:
"Sputtering of silver by heavy atomic and molecular ion bombardment"
Nucl. Instrum. Methods **170**, 281 (1980)

[103] R. Heinrich:

"Clusterbildung bei der Zerstäubung von Silber unter polyatomarem Beschuß" Dissertation Universität Essen (2001)

[104] A. V. Samartsev:

"Sputtering of Indium under polyatomic ion bombardment" Dissertation Universität Duisburg- Essen (2004)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen mich für die Unterstützung während dieser Dissertation zu bedanken.

Bei Herrn Prof. Dr. A. Wucher bedanke ich mich für die Überlassung des sehr interessanten Themas und die fachliche Betreuung und Beratung. Seine ständige Diskussionsbereitschaft hat wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Ganz besonders möchte ich auch Herrn Dr. D. Diesing für die hervorragende Zusammenarbeit danken. Diese erstreckte sich von der Präparation der MIM-Proben bis zum gemeinsamen Experimentieren und sehr hilfreichen Diskussionen der Ergebnisse.

Frau Prof. Dr. M. Schleberger danke ich für die Übernahme der Begutachtung der vorliegenden Arbeit.

Dem Techniker W. Saure danke ich für die große Hilfe bei vielen technischen und elektronischen Aufgabenstellungen.

Bei Dipl.- Physiker Michael Lindenblatt und Dipl.- Physiker Andreas Duvenbeck möchte ich mich für die rege Diskussionsbereitschaft bei vielen Fragen theoretischer Natur bedanken.

Dipl.- Physiker B. Stahlmecke danke ich für die Unterstützung bei der Untersuchung der Proben mit dem Rasterkraftmikroskop.

Der gesamten Arbeitsgruppe von Prof. Dr. A. Wucher sei für ein angenehmes und freundliches Arbeitsklima gedankt.